ORSAY
N° D'ORDRE : 2734

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT

SPÉCIALITÉ : SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERNARD ETIENNE

SUJET : LA NUCLÉATION DES GOUTTES DE PLASMA ÉLECTRON-TROU.
ETUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DANS LE GERMANIUM.

SOUTENUE LE 13 JUIN 1983 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. FRIEDEL — PRÉSIDENT
P.G. DE GENNES
P. NOZIÈRES
C. BENOIT À LA GUILLAUME
M. VOOS

UNIV.
LIBRARY
MICH.

T H E S E

DE

DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Sciences Physiques

présentée

à l'Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay

par

Bernard ETIENNE

Sujet : La nucléation des gouttes de plasma électron-trou.
Etude théorique et expérimentale dans le Germanium.

Soutenue le 13 juin 1983 devant la Commission d'Examen

M.M. J. FRIEDEL Président
P.G. DE GENNES
P. NOZIERES
C. BENOIT A LA GUILLAUME
M. VOOS

SUMMARY

The original properties resulting from the finite lifetime of the electron-hole pairs condensed into liquid droplets are carefully examined both for the equilibrium laws between these droplets and the free exciton gas and for the evolution laws between these two phases. The random walk of an embryo in the space of its different possible size is studied in the case of homogeneous nucleation (droplet with degrees of freedom of translation) as well as in the case of inhomogeneous nucleation (droplet attached to a trap) in Ge and allow to understand the temperature variation of the condensation and break-up thresholds of these drops.

The surface energy, which is a key parameter to test these nucleation theories, is measured by an original method using the excitation of capillary modes of vibration with an ultrasonic beam. It is also proved that the interaction of non-equilibrium phonon fluxes (the "phonon wind") with free exciton or droplets can be effective at very low intensities.

KEY WORDS

Germanium, exciton condensation, electron-hole droplet (EHD), luminescence, nucleation, ultrasounds.

REMERCIEMENTS

Les expériences présentées dans cette thèse ont été effectuées entre 1975 et 1978 et la rédaction en a été entamée fin 1980 puis interrompue. Il y a donc lieu de donner quelques éclaircissement sur ces délais.

Dès le début de ce travail qui fait suite à ma thèse de 3^{éme} cycle, il est apparu nécéssaire de développer l'instrumentation disponible (réalisation d'un cryostat optique permettant d' obtenir des températures de l'ordre de 1 °K avec de l'He^{IV} et une pompe standard en ayant une ouverture de f/1, recherche et réalisation d'une source permettant une excitation en volume du Ge) et d'utiliser des techniques expérimentales autres que la luminescence (les expériences ultrasonores ont été réalisées avec le laboratoire d'ultrasons de l'Université Paris VI et il avait été décidé de monter une expérience de diffusion Rayleigh de la lumière pour mesurer le rayon des gouttes à forte excitation).

Ces objectifs, tout à fait raisonnables dans le cadre d' un travail en équipe, sont devenus bien évidemment démesurés pour un seul individu. Ces équipements ont bien été réalisés mais n'ont pas pu être utilisés pour l'étude des gouttes car à ces difficultés s'ajoute que :

- au moment même où je montais le laser à centres colorés (printemps 1980) j'ai été incité à travailler sur les alliages quaternaires III-V. Cela a certes permis d'obtenir un contrat pour financer un laser YAG pour pomper les centres colorés et un double spectromètre mais cela devait aussi paraît-il faciliter mon passage au grade de chargé !!!

- j'ai du démonter deux fois toutes les manips (travaux contre l'amiante à Jussieu puis déménagement de l'équipe), remonter un labo de luminescence et ai subi un certain nombre de vols de matériel.

Je pense avoir fait preuve dans cette thèse d'un certain nombre d'idées originales tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique et suis donc relativement frustré de n'avoir pas eu la possibilité de donner plus de développement aux résul-

tats (en particulier la mesure par diffusion Rayleigh du rayon initial et de la loi de décroissance de la taille des gouttes était indispensable pour obtenir une mesure précise de leur énergie de surface). D'autre part je me permets de penser qu'après avoir interrompu la rédaction de la thèse de quelqu'un pour déménager et remonter un labo, il est trop facile de lui reprocher de pas en avoir achevé la rédaction à temps.

Ceci étant rappelé, je tiens à remercier tout ceux qui ont rendu possible mon travail de recherche.

C'est à M. C. Benoit à la Guillaume que je dois de m'être intéressé aux petites gouttes et à leur énergie de surface et je l'en remercie.

M. Voos a assumé la responsabilité d'être mon directeur de thèse et mes exigences ne lui auront donc pas faciliter la tâche. Qu'il soit clair que je lui suis tout particulièrement reconnaissant de m'avoir encouragé et soutenu dans la direction que j'ai décidé de donner à mon travail, mais que je pense qu'à certains moments une participation plus directe aurait pu m'être utile.

Lors des expériences de mesure de l'énergie de surface des gouttes, j'ai eu pour un moment le plaisir de connaître ce qu'est un véritable travail d'équipe avec J.Y. Prieur du laboratoire d'ultrasons de l'Université Paris VI et L.M. Sander de l'Université d'Ann Arbor (Michigan, U.S.A.) qui m'ont beaucoup appris.

C'est F. Salvan, de l' Université de Luminy, qui a attiré mon attention sur l'existence de laser à centres colorés pour l'infrarouge (à l'époque vers 2,5 microns). Une cavité laser originale adaptée à ces matériaux a été conçue avec M. Leduc du laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S. .Je remercie également les bureaux d'étude et les ateliers généraux de nos deux laboratoires pour la réalisation de ce projet, ainsi que F.R. Lamy pour le tirage des cristaux et M. Vidal pour son aide pour l'utilisation de l'accélérateur qui permet de les irradier.

Je tiens également à remercier G. Corbel qui fait preuve beaucoup d'ingéniosité pour la réalisation des cryostats, G. Bisson, prématurément disparu, qui m'a beaucoup appris en optique des lasers, F. Mollot avec qui j'ai conçu des circuits d'électronique digitale et M. Joveniaux qui les a réalisés.

Je remercie également S.Salson, C.Sévérino puis P.Letur et M. Busson pour leur compétence pour réaliser les pièces mécaniques dont j'ai eu besoin ainsi que l'ensemble des services du laboratoire pour leur aide aussi variée qu'indispensable.

Table des matières

Chapitre I - Introduction 1
1. Les gouttes de plasma électron-trou 1
2. La nucléation des gouttes 5
3. Rappel des propriétés des gouttes dans le Ge 8

Chapitre II - Dispositifs expérimentaux 13
1. Mesure des seuils de formation des gouttes 13
2. Mesure de l'absorption ultrasonore 15

Chapitre III - Etude expérimentale de la nucléation des gouttes 18
1. Introduction 18
2. Mesure des seuils en excitation de surface 20
3. Observation de l'hystérésis au-dessus de 2,2°K 22
4. Cinétique de la raie de gouttes 26

Chapitre IV - Etude thermodynamique et cinétique du système excitons-gouttes : lois d'équilibre 28
1. Introduction 28
2. Goutte macroscopique et petits embryons 31
3. L'état d'équilibre thermodynamique (cas de la nucléation homogène) 34
4. Cas de la nucléation hétérogène 42
5. Formalisme de De Donder : Affinité chimique et vitesse de réaction 44
6. Durée de vie finie : thermodynamique hors équilibre 53
7. Equilibre d'une goutte avec la vapeur 63

Chapitre V - Etude stochastique du système excitons-gouttes : Lois d'évolution 67
1. Introduction 67
2. Les équations stochastiques 72
3. Le modèle de Silver : relaxation entre gouttes et multiexcitons 85
4. Le modèle de Westerwelt : flux de condensation 87
5. Comparaisons des modèles 90

Chapitre VI - Interprétation des mesures de seuil 93
1. Introduction 93
2. Résolution du problème du Φ thermique et du Φ spectroscopique 95
3. Etude du seuil de nucléation 96
4. Effets de la durée de vie sur les seuils 99

Chapitre VII - Mesure de l'énergie de surface des gouttes par excitation ultrasonore des modes capillaires 100
1. L'énergie de surface des gouttes : effets thermodynamiques et effets mécaniques 100
2. Coefficient d'absorption d'une onde ultrasonore 103
3. Mesure expérimentale 105
4. Résultats 107
5. Modes propres d'une goutte compressible 110

Chapitre VIII - Etude des effets du vent de phonons sur les excitons à faible excitation 113
1. Introduction 113
2. Interaction exciton-phonon 116
3. Résultats expérimentaux 117

Chapitre IX - Conclusion 120

Appendice A - La masse de translation des paires condensées 127

Appendice B - Calcul des temps de premier passage pour un processus de Markov 129

Références 131

Chapitre I

INTRODUCTION

I.1. LES GOUTTES DE PLASMA ELECTRON-TROU

Il est maintenant bien établi que les excitations électroniques élémentaires d'un cristal semiconducteur à bande interdite indirecte, comme le Germanium ou le Silicium, peuvent subir à basse température une transition de phase du premier ordre : au-dessus d'un certain seuil, la densité de ces excitations n'est plus uniforme dans le cristal mais des gouttes de "liquide" se forment au milieu d'une "vapeur" excitonique plus diluée. L'étude de cette phase condensée a été l'un des sujets les plus excitants de la physique des semiconducteurs au cours de la dernière décennie.

Ce phénomène est d'autant plus remarquable qu'il peut avoir lieu pour de très faibles intensités d'excitation du cristal, car le seuil de condensation des excitons formés diminue très rapidement avec la température. La phase condensée, bien que constituée non pas d'atomes ou de molécules mais de paires électron-trou, présente de nombreuses analogies avec les liquides habituels. Ces gouttes d'un nouveau type sont aussi définies par des grandeurs telles que le rayon, la densité, la compressibilité, etc. Comme dans le cas de la condensation d'une vapeur classique, il existe une pression de vapeur saturante, des effets de retard à la condensation. La comparaison du diagramme de phase de ces gouttes avec celui de l'eau (Figure I-1) met en évidence la parfaite universalité de certaines propriétés. Toute une série d'expériences peuvent être faites, qui peuvent presque faire oublier l'origine de ce qui est étudié. Mais pourtant ces gouttes d'excitations électroniques

présentent une grande originalité, car les paires électron-trou ont une durée de vie finie. Le présent travail montrera les conséquences de cette différence fondamentale sur les propriétés de ce système et sur les expériences qui peuvent être imaginées pour l'étudier.

C'est à L.V. Keldysh[1] qui revient le mérite d'avoir proposé en 1968, pour expliquer certaines observations expérimentales, que la phase excitonique isolante pouvait se condenser dans l'espace réel en un nouvel état métallique : un liquide de Fermi composé d'électrons et de trous en interaction coulombienne, dans lequel les excitons ont perdu leur individualité. Ce plasma froid dans lequel les électrons et les trous sont dégénérés (au sens de la statistique de Fermi-Dirac) pouvait sembler à priori n'être qu'une possibilité de plus pour l'état collectif d'une forte densité d'excitons en interaction : condensation dans l'espace réciproque [2] du type Bose-Einstein, transition de Mott [3] avec formation d'un plasma gazeux, formation de molécules biexcitoniques [4], de systèmes multiexcitoniques [5], voire d'un liquide moléculaire. Mais le caractère particulier du phénomème proposé par Keldysh, qui conduit à la formation de gouttes de liquide de taille macroscopique et ayant des propriétés remarquables, a déclenché une énorme quantité de travaux expérimentaux et théoriques.

Il semble maintenant que ce nouvel état de la matière puisse exister en fait dans un grand nombre de semiconducteurs. D'après les calculs de Beni et Rice [6], ainsi que ceux de Keldysh et Silin [7], les gouttes peuvent à priori se former dans des semiconducteurs très variés ayant une bande interdite indirecte ou directe, un caractère purement covalent ou plus ou moins polaire : Ge, Si, GaP, AgBr, CdS, etc.. Il faut faire le calcul de l'énergie de liaison de la phase condensée dans chaque cas pour prédire ce qui peut arriver. La possibilité de formation de la phase liquide est plus grande dans les matériaux de bande interdite indirecte, car l'existence de plusieurs vallées de conduction diminue l'énergie cinétique du liquide et augmente donc l'énergie de liaison. De plus, dans ces matériaux les durées

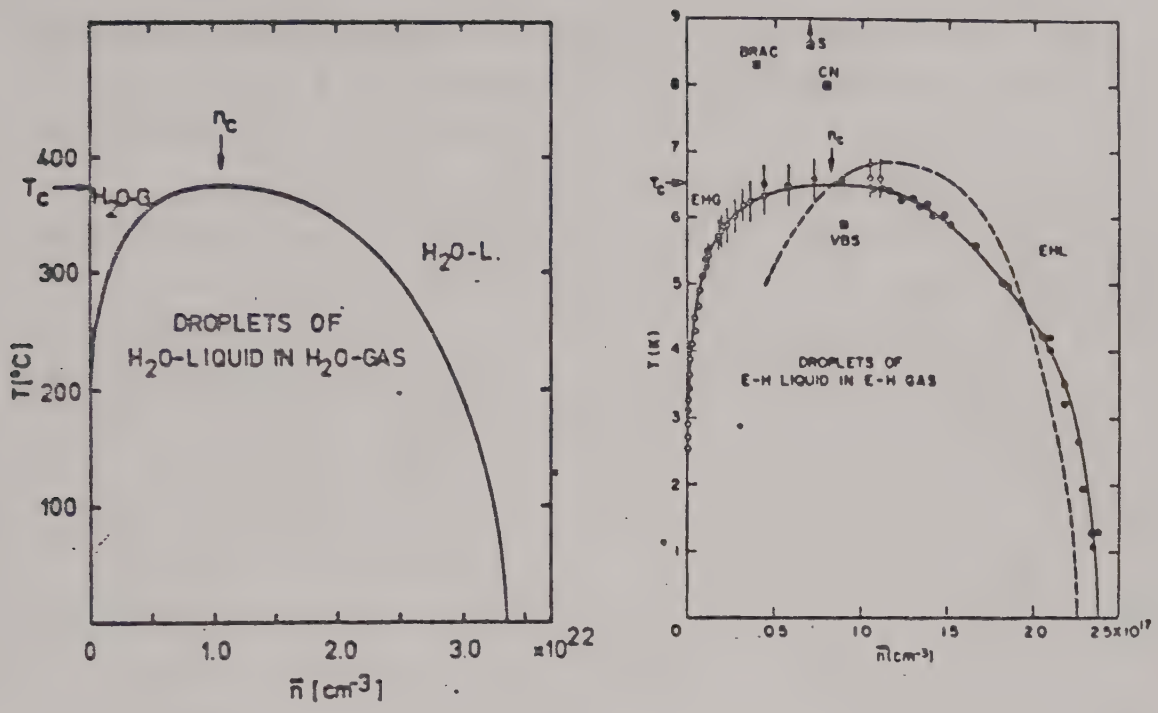


FIGURE I-1 : Diagramme de phases de l'eau (à gauche) et des gouttes de liquide électron-trou (à droite, d'après G.A. Thomas et al., Phys. Rev. Lett. 33, 219, 1974)

de vie des porteurs sont beaucoup plus longues que dans ceux à bande interdite directe, ce qui favorise la création d'une densité élevée d'excitons avec des puissances d'excitation qui n'échauffent pas trop le cristal. A présent les seuls matériaux dans lesquels l'existence des gouttes de plasma électron-trou a été prouvée de façon convaincante sont le Germanium et le Silicium.

La manifestation la plus directe de l'existence de cette phase condensée est l'apparition d'une raie spécifique dans le spectre de luminescence. Cette raie avait d'ailleurs été observée bien avant l'interprétation de Keldysh : en 1959 par Benoît à la Guillaume et Parodi [8] dans le Germanium, en 1966 par Haynes [9] dans le Silicium. Mais la preuve expérimentale de la condensation des excitons doit montrer la présence d'une séparation de phases. La coexistence des deux phases est prouvée par les expériences de diffusion Rayleigh de la lumière. Cette diffusion provient de ce que l'indice optique des gouttes est légèrement différent de celui du cristal environnant, car la densité de porteurs y est beaucoup plus grande. Cette expérience [10,11], qui a été réalisée uniquement dans le Germanium, montre que la taille de ces gouttes peut atteindre quelques microns.

Une autre expérience spectaculaire consiste en l'étude du bruit d'une jonction p-n. Lorsqu'une goutte est dissociée dans le champ électrique de la jonction (polarisée en inverse), il apparaît un pic de courant qui correspond à un grand nombre de porteurs ($\sim 10^6$ dans le Germanium). Cette expérience a été réalisée dans le Germanium [12,13,14] et le Silicium [15]. Par ailleurs, l'observation de l'absorption infrarouge lointain due à la résonance plasma [16,17] a confirmé dans le Ge et le Si le caractère métallique du liquide.

La recherche de gouttes dans des matériaux de grande bande interdite est attrayante, car elles émettraient de la lumière dans le visible, ce qui permettrait peut-être de les visualiser individuellement. Mais pour que l'existence des gouttes soit crédible, il faut réaliser l'une des expériences qui viennent d'être mentionnées. L'analyse de la forme d'une raie de luminescence ne peut que rarement donner une preuve

crédible de son origine, principalement dans les matériaux autres que Ge ou Si où une pureté médiocre et la présence de nombreuses répliques phonons compliquent la forme des spectres.

Par contre, une fois prouvée l'existence des gouttes, l'étude du spectre de luminescence permet de mesurer un grand nombre de quantités [18] : énergie de liaison des paires condensées, densité du liquide, compressibilité [19] (en utilisant la dépendance de la position spectrale avec la température), rayon des petites gouttes [20] (en utilisant la dépendance de la position spectrale avec la taille), étude du diagramme de phases et du point critique [21], etc. La luminescence permet aussi de mesurer la répartition spatiale des gouttes dans l'échantillon (étude de la diffusion [22], de la propagation sous l'action d'une force extérieure [23,24]). Les gouttes sont sensibles à toutes sortes d'interactions: effet d'une pression uniaxiale homogène [25,26] ou d'un gradient de pression [27], d'un vent de phonons hors équilibre [28,29], d'une onde ultrasonore de grandeur longueur d'onde [30], d'un champ magnétique [31], d'un gradient de densité d'excitons [32], etc. On voit donc qu'il est possible d'imaginer un grand nombre d'expériences originales, très différentes des études habituelles en physique des semiconducteurs. L'excitation résonnante des modes capillaires de déformation d'une goutte par une onde ultrasonore, présentée dans ce travail au chapitre VIII (qui permet de mesurer l'énergie de surface des gouttes), veut être une illustration de ces possibilités.

Pour les théoriciens, les gouttes de plasma électron-trou constituent aussi un système d'un grand intérêt, qui permet de vérifier la validité des théories à N corps. Par exemple, le calcul de l'énergie de l'état fondamental du liquide [33,34,35], analogue à celui de l'énergie de cohésion d'un métal, a pu atteindre une grande précision malgré la complexité de la structure de bandes. La comparaison avec les mesures expérimentales peut être faite dans divers cas, car par application d'une pression uniaxiale dans des directions de symétrie élevée, il est possible de modifier le nombre de vallées de conduction occupées par les électrons

et/ou la dégénérescence de la bande de valence en k = 0. Par ailleurs, la théorie du gaz d'électron inhomogène, étendue aux liquides de Fermi à deux composantes, a permis le calcul de l'énergie de surface des gouttes [36,37]. Ces mêmes théories ont pu être appliquées plus récemment au calcul de l'énergie de l'état fondamental de petits systèmes [38,39], contenant un petit nombre de paires électron-trou, libres ou liés à une impureté. Ces calculs font apparaître une oscillation d'une énergie de liaison par un effet du remplissage de couche analogue à ce qui se passe dans les noyaux atomiques. Ces effets n'ont pas encore été observées expérimentalement. Les mêmes techniques de calculs permettent de prédire le profil de densité dans la goutte [40] et de curieux effets sont attendus (goutte moins dense au centre qu'à la périphérie pour ~50 paires électron-trou).

Le nombre de publications consacrées aux gouttes est très important. Il existe un certain nombre d'articles de revue généraux écrits par Pokrovskii [41] (1972), Voos et Benoît à la Guillaume [42] (1976) et Rice, Hensel, Phillips et Thomas [43] (1978). D'autres articles portent sur des points plus particuliers : Jeffries [44] (1975) pour les "grosses" gouttes piégées dans le puits d'un champ de contrainte inhomogène et Sibel'din [45] (1977) pour l'étude de l'entraînement des gouttes par le vent de phonons.

II.2. LA NUCLEATION DES GOUTTES

La condensation d'un vapeur sursaturée en gouttes de liquide [46] est un problème déjà étudié depuis une soixantaine d'années mais pour lequel un certain nombre de questions restent ouvertes. Que peut donc apporter à ce sujet l'étude de la nucléation des gouttes de plasma électron-trou ?

Le fait que les paires électron-trou aient une durée de vie finie implique que les états d'équilibre stationnaire du système excitons-gouttes ne sont pas des états d'équilibre thermodynamique. Mais nous montrerons que cet effet peut être parfaitement pris en compte pour calculer les modifications qui en résultent sur la distribution de taille des gouttes à

l'équilibre et sur la loi d'équilibre d'une goutte avec la vapeur environnante. De même, le calcul des temps caractéristiques de l'évolution du système peut inclure les modifications apportées par la durée de vie finie. Nous avons pu le faire aussi bien dans le cas de la nucléation hétérogène où les gouttes sont liées à un piège que dans celui de la nucléation homogène où elles sont libres de se mouvoir dans le cristal. La durée de vie finie n'apporte donc pas de complications supplémentaires.

Par contre, l'étude de la condensation des excitons en gouttes peut donner une contribution originale au problème de la nucléation :

a) Sur le plan théorique

La connaissance des paramètres des petits embryons de liquide est essentielle pour une prédiction précise du seuil de condensation de la vapeur. Le calcul de l'énergie de cohésion d'une goutte de paires électron-trou est vraisemblablement plus simple que dans le cas d'un liquide moléculaire comme l'eau, malgré les difficultés provenant de la complexité de la structure de bande du Germanium et du Silicium. Ces calculs ont été faits [38,39,40] pour les gouttes libres et les gouttes liées dans le Ge et le Si mais sont sans doute encore assez peu précis.

Dans les systèmes classiques, il y a actuellement toute une controverse [46] pour le calcul de l'énergie libre d'un petit embryon ayant des degrés de liberté de translation. La séparation du mouvement du centre masse et du mouvement interne est difficile lorsque le nombre de paires de la goutte est faible, mais le cas d'un liquide de Fermi dégénéré est peut être à nouveau plus simple.

b) Sur le plan expérimental

Le fait que les paires électron-trou des deux phases se recombinent radiativement permet d'envisager des expériences beaucoup plus sensibles et beaucoup mieux contrôlées que dans le cas des vapeurs classiques.

Les gouttes de paires électron-trou ont un rendement radiatif important (~50% dans le Ge). La grande sensibilité des photodétecteurs à semiconducteurs actuellement disponibles permet d'observer facilement des quantités de liquides très inférieures à ce que permet l'examen d'une chambre de condensation à l'aide d'un microscope. Quelques dizaines de gouttes d'une centaine de paires électron-trou sont observables, malgré les pertes dues au spectromètre. De plus, l'étude du spectre de luminescence à faible excitation permet de mesurer la taille des gouttes [20]. La durée de vie étant finie, nous verrons qu'il existe à chaque température une taille minimum d'équilibre stable qui dépend de la section efficace de capture des excitons par la goutte [20]. Dans les systèmes classiques ce paramètre n'est pas mesurable à partir de l'étude des propriétés d'équilibre.

Il est aisé de contrôler la densité du gaz d'excitons dans l'échantillon en modifiant l'intensité de l'excitation optique. Dans une chambre de condensation, la densité de la vapeur est habituellement modifiée en manoeuvrant un piston : la vapeur est rendue saturante par une détente adiabatique qui diminue plus rapidement la pression de vapeur saturante (par diminution de la température) que la pression de la vapeur. Dans un semiconducteur, il est possible par des méthodes optiques de créer la vapeur en un temps très court (le temps de formation et de thermalisation des excitons est inférieure à la nanoseconde [47]) et d'étudier la cinétique de formation de la phase liquide sur une grande échelle de temps [48,49,50].

La pureté de l'échantillon peut être plus facilement contrôlée que celle de la chambre à condensation. L'observation éventuelle d'excitons liés dans le spectre de luminescence permet de caractériser la nature et la concentration de certaines impuretés. Il est actuellement possible de fabriquer des monocristaux de Ge pratiquement sans dislocations et contenant ~10^{10} impuretés peu profondes par cm^{-3} (la distance moyenne entre impuretés est donc supérieure à quelques microns).

L'étude expérimentale de ce travail n'a pas atteint un degré de précision suffisant pour pouvoir exploiter tous ces avantages. En effet, par manque d'une source optique de longueur d'onde adaptée, il n'a pas été possible de créer une densité d'excitons très homogène. Postérieurement à ce travail, nous avons développé une telle source, mais les résultats présentés ici concernant la mesure des seuils de formation et de destruction des gouttes contiennent déjà de nombreux effets qui montrent l'originalité du système excitons-gouttes de plasma électron-trou sur le plan de la nucléation et qui permettent de vérifier la validité des modèles théoriques.

I.3. RAPPEL DES PROPRIETES DES GOUTTES DANS LE GERMANIUM

La structure de bande du Germanium est rappelée sur la Figure I-2. Le cristal ayant un centre de symétrie, chaque bande est dégénérée de spin (doublet de Kramers). La largeur de la bande interdite indirecte vaut 744 meV à 2°K. Les bandes de valence de trous lourds et de trous légers sont dégénérées au centre de la zone de Brillouin. La bande de valence découplée par l'interaction spin-orbite est à 290 meV.

La bande de conduction a son minimum aux points L de la zone de Brillouin. Les huit directions $\langle 111 \rangle$ équivalentes donnent quatre vallées complètes. Les surfaces d'énergie, fortement anisotropes, sont des ellipsoïdes de révolution dont le grand axe est suivant $\langle 111 \rangle$. Les masses effectives ont pour valeur : $m_{el} = 1,58$ (masse longitudinale), $m_{et} = 0,082$ (masse transverse).

Pour la bande de valence, les surfaces d'énergie de trous lourds et de trous légers ne sont pas exactement sphériques. En négligeant cet effet, on peut prendre comme masses effectives : $m_{hh} = 0,347$ (trous lourds), $m_{lh} = 0,042$ (trous légers).

Pour un exciton libre, la forte anisotropie de la masse effective de l'électron lève la dégénérescence de la bande de valence en $k = 0$. Le niveau le plus lié correspond à la masse la plus légère et il y a donc un phénomène de renversement de

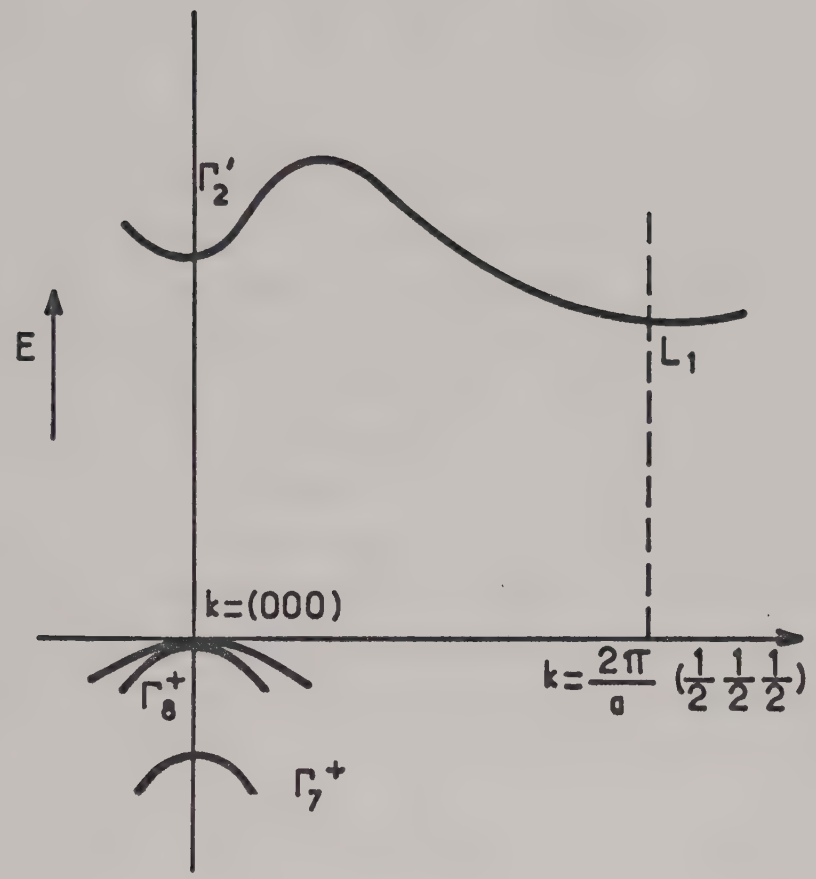


FIGURE I-2 : Structure de bandes du Germanium

masse en $k \neq 0$ comme l'a montré Kane [51] (Figure I-3). L'énergie de liaison de l'exciton est de 4 meV, qui est une valeur très différente du Rydberg effectif obtenu par un modèle hydrogénoïde (2,6 meV). Le découplage entre les deux bandes en $k = 0$ est de 1,1 meV. Keldysh [28] pense que l'interaction entre les excitons et les phonons par le potentiel de déformation peut être très importante dans le Germanium à cause de la modulation de cette levée de dégénérescence (voir chapitre VIII).

Les techniques de modulation d'absorption permettent de mesurer l'énergie de découplage entre les niveaux excitoniques en centre de zone [52]. Nos expériences ayant lieu à des températures au plus égales à 4,2°K, nous considérerons que seul l'état fondamental de l'exciton est peuplé. La dégénérescence g_{ex} de ce niveau est donc égale à 16 : 2 états d'électron dans chacune des quatres vallées × 2 états de trous.

La complexité de la structure de bande rend difficile la séparation du mouvement de translation de l'exciton et du mouvement interne autour du centre de masse. L'effet de l'anisotropie de la bande de conduction peut être pris en compte s'il n'y avait qu'une seule bande de valence dont la masse effective est obtenue en prenant la moyenne harmonique :

$$m_h^{-1} = \frac{1}{2} \left(m_{hh}^{-1} + m_{lh}^{-1} \right) \quad ,$$

ce qui conduit à prendre pour masse de translation de l'exciton :

$$m_{ex} = \left[(m_{el}+m_h)(m_{et}+m_h)^2 \right]^{1/3} \quad .$$

On obtient ainsi :

$$m_{ex} = 0,34 \quad .$$

Cette masse sera utilisée au chapitre IV pour le calcul de la vitesse thermique des excitons et donc de leur flux de condensation dans une goutte.

Pour les paires électron-trou condensées, il semble que la renormalisation des masses [53] soit un effet faible pour la valeur de la densité du liquide de Fermi dans la goutte. Keldysh [28] pense qu'il doit exister dans le plasma électron-trou une levée de dégénérescence analogue à celle

de l'état fondamental de l'exciton libre. Cet effet n'a pas été calculé dans ce cas et est vraisemblablement petit devant les énergies de Fermi. Nous prendrons donc la dégénérescence g de la bande des paires condensées égale à 32 (2×4 vallées de conduction × 2 × 2 bandes de valence). Ni pour les excitons ni pour les gouttes, l'effet de l'interaction d'échange électron-trou sur la dégénérescence de l'état fondamental n'a été calculé.

Sander [54] a montré que la masse de translation d'une paire électron-trou condensée pouvait être calculée exactement à partir des masses effectives des particules constituantes si les lois de dispersion des bandes de conduction et de valence restent paraboliques (voir Appendice A).

Le résultat s'écrit :

$$m = \frac{m_{el} + 2\, m_{et}}{2} + \frac{m_{lh}^{5/2} + m_{hh}^{5/2}}{m_{lh}^{3/2} + m_{hh}^{3/2}} \quad ,$$

ce qui donne m = 0,92. La masse de translation d'une paire dans la goutte est donc nettement plus grande que celle d'un exciton. Mahler [55] a suggéré que le paramètre du réseau devrait être légèrement modifié dans une goutte. Il semble que ceci devrait affecter aussi la masse de translation des paires condensées par un couplage de type polaron.

Le calcul de l'énergie de liaison moyenne Φ par paire condensée est analogue à l'énergie de cohésion d'un métal simple. Cette énergie est minimisée pour une certaine densité n_o du liquide. La largeur de la bande interdite est réduite dans la goutte d'environ 12 meV. La complexité de la structure de bande du Germanium rend les calculs difficiles et nécessite des approximations qui varient suivant les auteurs. Les résultats diffèrent légèrement :

Combescot et Nozières [33]

Φ = 2,0 meV $\qquad$ $n_o = 2{,}0\times10^{17}$ cm^{-3}

Brinkman et Rice [34]

Φ = 1,7 meV $\qquad$ $n_o = 1{,}8\times10^{17}$ cm^{-3}

Vashista [35]

Φ = 1,8 meV $\qquad$ $n_o = 2{,}2\times10^{17}$ cm^{-3}

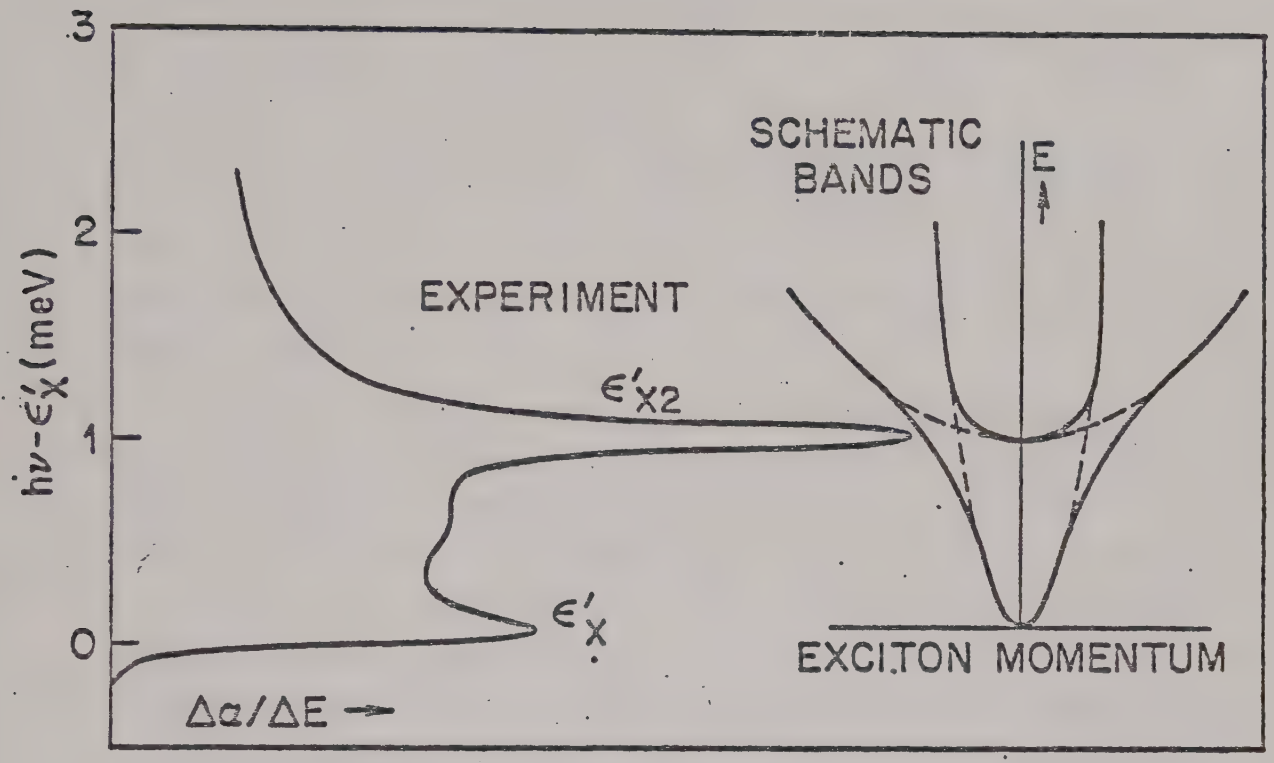


FIGURE I-3 :

A droite : Structure de bandes de l'exciton libre d'après Kane[51], avec l'effet de renversement de masse.

A gauche : Mise en évidence de la levée de dégénérescence du niveau fondamental de l'exciton libre en modulation d'absorption, d'après Frova et al.[52].

L'accord est excellent avec les résultats expérimentaux [43]

$\Phi = 1,8$ meV $\qquad n_o = 2,4\times10^{17}$ cm^{-3}

La figure I-4 montre les différentes quantités importantes.

Deux autres paramètres peuvent être obtenus à partir de ces calculs, la compressibilité ($\chi = 1,9\times10^{-35}$ meV/cm^2 et le facteur de renforcement ($\rho = g_{eh}(r=0) \simeq 2,5$) qui indique l'augmentation de la probabilité de présence d'un électron-trou au même point, par rapport au cas de l'exciton libre. Ce facteur intervient dans la valeur du rendement radiatif des gouttes, qui semble être proche de 50% dans le Germanium

La durée de vie des paires condensées est de 40 µs. La recombinaison non-radiative provient de l'effet Auger. Contrairement à la durée de vie des excitons qui peut varier de 1 à 10 µs suivant l'échantillon, la durée de vie des gouttes semble être une propriété intrinsèque du liquide. Sauf aux plus basses températures, la décroissance du signal de luminescence des gouttes après une excitation en impulsion n'est pas exponentielle à cause de l'évaporation thermique des excitons [57].

Le travail de sortie Φ_e et Φ_h des électrons et des trous est nettement plus grand que celui des excitons. Rien de précis n'est connu sur ces quantités. Il est probable que la goutte ait une charge électrique non nulle de façon à égaliser le nombre de porteurs de chaque type émis. Si la recombinaison Auger donne une énergie de l'ordre de grandeur de la bande interdite à des électrons qui peuvent sortir de la goutte, la charge sera positive, ce qui réduira le travail de sortie des trous. L'émission des deux types de porteurs sera contrôlé non par la température mais par le processus Auger.

L'énergie de surface des gouttes est calculée à l'aide de la théorie du gaz d'électron inhomogène de Hohenberg et Kohn [56], généralisée pour un système à deux composants. Les différents calculs effectués [36,37] varient sur les points suivants :

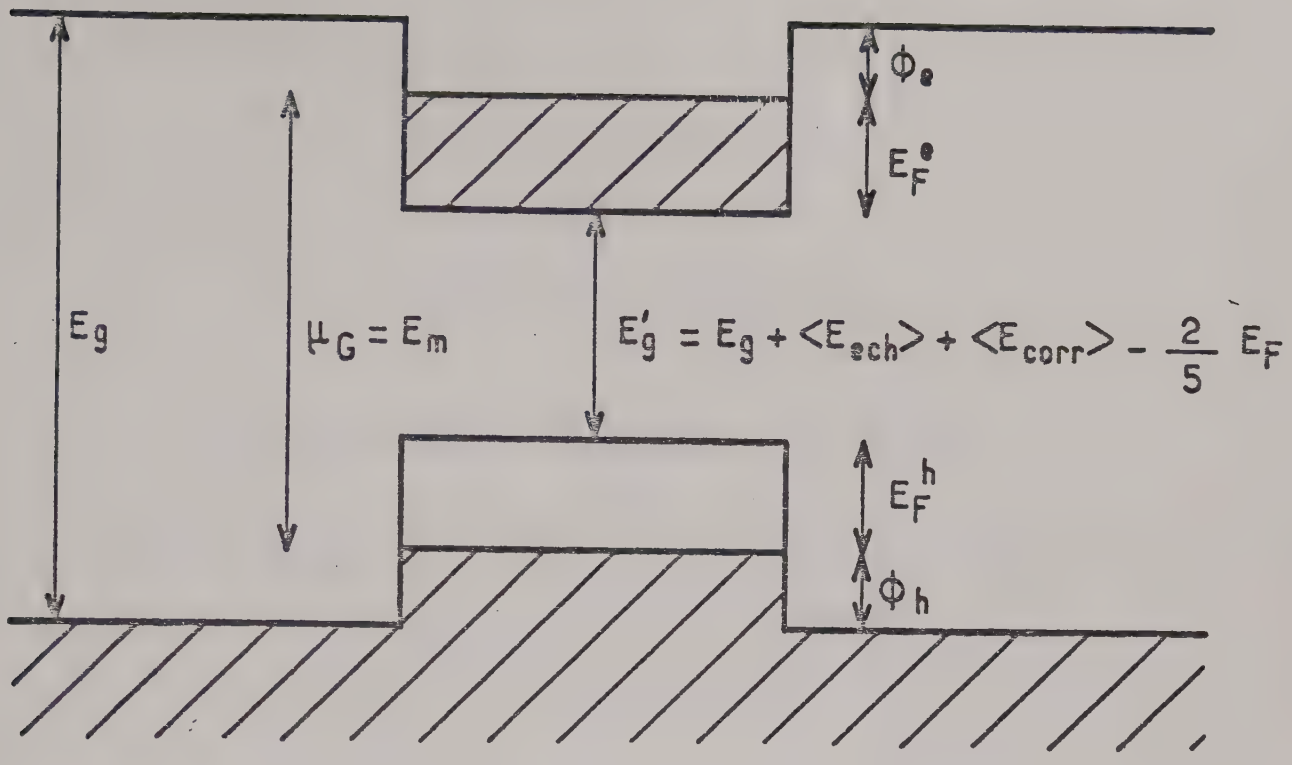
a) simplification plus ou moins grande de la structure de bande,

b) traitement variationnel ou autocohérent,

c) neutralité locale ou profils de densité différents pour les électrons et les trous.

Il existe une grande dispersion des résultats numérique (σ = 0,85 - 3,5×10^{-4} erg/cm^2). Il est donc important de mesurer ce paramètre pour en avoir une valeur plus précise à introduire dans les théories de nucléation.

Le même genre de technique de calcul a permis à Sander et al. [62] d'obtenir l'énergie de liaison d'une goutte à un donneur neutre (7 meV).



$E_F^e = 2.5$ meV	$E_g = 744$ meV
$E_F^h = 3.9$ meV	$E'_g = 732$ meV
$\langle E_{éch} \rangle = -5.1$ meV	$E_m - E_g = -5.6$ meV
$\langle E_{corr} \rangle = -4.4$ meV	
	$\phi = E_{ex} - E_m = 2$ meV

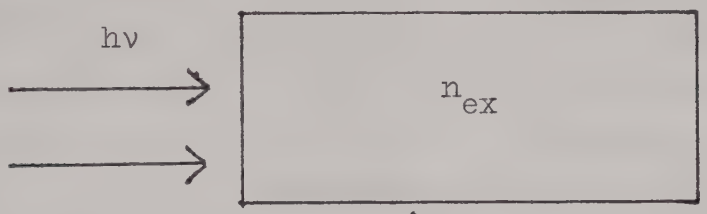
FIGURE I-4 : Schéma et tableau donnant les paramètres importants des gouttes dans le Ge(énergie de Fermi des électrons E_F^e et des trous E_F^h ,énergie d'échange $E_{éch}$ et de corrélation E_{corr} ,largeur de bande interdite réduite dans la goutte E'_g,énergie moyenne par paire E_m,énergie de liaison par rapport à l'exciton ϕ.).

Chapitre II

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.1. MESURE DES SEUILS DE FORMATION DES GOUTTES

L'expérience idéale pour étudier la condensation des excitons en gouttes est conceptuellement très simple :



Le cristal est une "boîte" qui est remplie par un gaz d'excitons de densité uniforme n_{ex}. Ces excitons sont photo-créés et leur densité dépend de la puissance de l'excitation. Le système de détection doit examiner ce qui se passe dans cette boîte dans une région éloignée des bords.

Malheureusement cette expérience, si simple à priori, n'a pu être réalisée dans ce travail. Pour créer une densité homogène d'excitons, il faut disposer d'un rayonnement d'énergie hν, proche de la largeur de bande interdite du cristal. Les lasers accordables, utilisant des colorants organiques, ne sont pas utilisables aux longueurs d'onde nécessaires à l'excitation homogène du Germanium ou du Silicium. Par contre, une telle émission peut être obtenue avec des défauts du type centres colorés dans les halogénures alcalins. Les lacunes neutres d'halogène stabilisées par un atome neutre de Thallium placé en premier voisin dans une direction $\langle 100 \rangle$, excitées par un laser YAG à 1,06 µm, permettent d'obtenir une émission laser accordable entre 1,4 et 1,6 µm et donc d'exciter en volume un cristal de Germanium. Nous avons développé un tel système qui doit permettre d'obtenir prochainement des résultats très propres concernant la nucléation des gouttes. Mais

les expériences présentées ici sont faites dans des conditions où il y a un gradient de densités d'excitons.

La source lumineuse utilisée est soit une lampe à halogène, de type quartz-iode, soit une lampe à mercure haute pression. Dans le premier cas, l'émission lumineuse de longueur d'onde plus grande que 1,2 µm est coupée à l'aide d'un filtre à eau. La lumière qui arrive sur l'échantillon est donc fortement absorbée. Ce cas correspond donc à ce que nous appelons excitation de surface. Ce type de lampe a été utilisée, car l'émission lumineuse est extrêmement stable. Dans le deuxième cas, nous utilisons le fait que la lampe à mercure a une raie intense autour de 1,52 µm. Nous utilisons un prémonochromateur pour n'envoyer sur l'échantillon que des longueurs d'onde voisines de cette valeur. Des efforts ont été faits pour obtenir la plus grande intensité possible (avec un miroir elliptique et un miroir sphérique ayant un foyer commum placé sur l'arc à décharge de la lampe, il a été possible de recueillir la lumière émise dans une ouverture f/0,5). Le coefficient d'absorption du Germanium à cette longueur d'onde est à basse température d'environ 10 cm^{-1}. Ce cas correspond à ce que nous appelons excitation "homogène".

La figure II-1 présente le schéma expérimental. L'intensité de la lumière excitatrice est modifiée à l'aide d'un diaphragme à iris commandé par un moteur pas à pas. Ce diaphragme est placé dans une région où le faisceau est parallèle. Une lame de verre permet d'envoyer une faible partie de la lumière excitatrice sur un détecteur et de mesurer ainsi l'intensité de l'excitation.

La lumière n'est pas fortement focalisée sur l'échantillon afin que la région dont la luminescence sera détectée soit excitée de façon uniforme dans les plans parallèles à la surface. La lumière émise par l'échantillon est recueillie par un miroir elliptique et est focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre à réseau (Perkin-Elmer 1/4 m) équipée à la sortie d'une cellule photoconductrice au sulfure de plomb refroidie à la température de la neige carbonique.

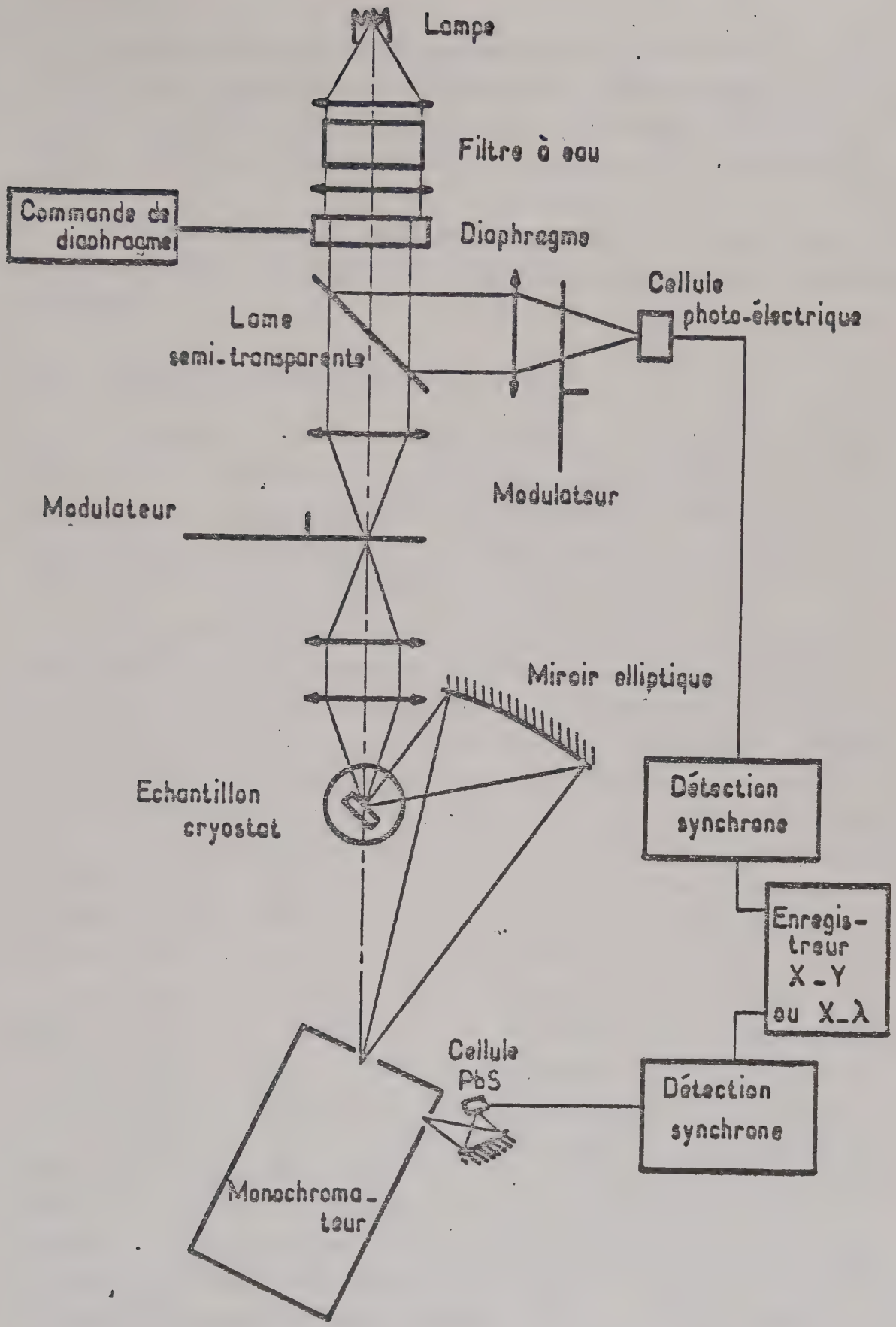


FIGURE II-1 : Montage expérimental pour la mesure de la cinétique de la raie de luminescence des gouttes sur les deux branches de l'hystérésis.

Les deux signaux de luminescence et de mesure de l'excitation sont modulés à basse fréquence (généralement à 75 Hz), amplifiés par une détection synchrone. Le signal de sortie de chacune de ces deux détections est envoyé sur un enregistreur X-Y.

L'échantillon est immergé dans l'hélium liquide dont la température est contrôlée en régulant la pression de la vapeur d'hélium.

II.2. MESURE DE L'ABSORPTION ULTRASONORE

Au chapitre VII nous présenterons une méthode originale de mesure de l'énergie de surface des gouttes obtenue par excitation résonnante des modes capillaires de vibration à l'aide d'une onde ultrasonore. Nous présentons ici les détails techniques de cette expérience.

Un échantillon de Germanium ($5\times5\times3$ mm^3) possédant deux faces parallèles très bien polies est collé par l'une de ces faces sur un cristal de coryndon (Al_2O_3). La colle utilisée doit avoir un bas point de fusion pour éviter le plus possible les contraintes de l'échantillon et son épaisseur doit être optimisée pour permettre une bonne transmission des ultrasons. Sur l'autre face du coryndon (qui ne transmet dans la direction choisie que les modes longitudinaux) a été déposé un cristal piézoélectrique (CdS) qui sert à la fois d'émetteur et de détecteur. Les ultrasons se propagent dans l'échantillon de Ge le long d'une direction $\langle 100 \rangle$ et déplacent donc en phase les quatre bandes de conduction de la même énergie. L'échantillon est positionné sur le cristal de coryndon de façon à ce que les ultrasons se propagent aussi près que possible (~500 µm) de la surface qui sera excitée optiquement. Le faisceau ultrasonore a un diamètre de 250 µm, sa fréquence peut être variée entre 1 et 2 GHz et la durée d'une impulsion est de 1 µs. Lorsque le collage sur le coryndon est réussi, il est possible d'observer à basse température une dizaine d'échos. De grandes précautions ont été prises de façon à éviter au maximum les contraintes de l'échantillon, car les gouttes y sont extrêmement sensibles. Traditionnellement l'échantillon est poussé

contre le coryndon par une pression appliquée sur la face opposée. Un porte-échantillon en titane, qui est un métal qui a un coefficient de dilatation proche de celui du Ge, a été utilisé. Le perfectionnement du collage, dont la qualité ne peut être vérifiée qu'à basse température, a permis finalement de supprimer toute pression.

L'échantillon est excité optiquement à l'aide d'un laser Ar^+. La qualité de l'échantillon, la puissance du laser (~100 mW), la focalisation et la température (~1,8°K) ont été choisies de façon à être dans les mêmes conditions que celles de l'expérience de diffusion Rayleigh effectuée à Bell Telephone[11]. Le rayon des gouttes est de 2 µm et la zone excitée est une hémisphère d'environ 0,5 µm de rayon. L'excitation peut se faire sur la face parallèle à la propagation des ultrasons ou sur la surface opposée au collage quand cette surface est libre de toute pression exercée. Cette deuxième situation est plus favorable pour qu'il y ait recouvrement du faisceau ultrasonore et des gouttes, mais cette surface, qui sert à la réflexion des ultrasons, ne peut être "etchée" et la recombinaison de surface diminue fortement le nombre de gouttes. Le résultat est donc moins bon que dans le premier cas. Une lentille cylindre dont l'axe pouvait tourner à l'aide d'une vis micrométrique a également été utilisée pour augmenter l'interaction ultrasons-gouttes. Mais les résultats ne sont pas utilisables, car le rayon des gouttes n'a pas été mesuré dans ces conditions.

Dans notre expérience nous mesurons la différence entre l'absorption ultrasonore avec goutte et sans goutte. Lorsque la superposition entre les gouttes et le faisceau ultrasonore est bien faite, l'atténuation due aux gouttes peut être observée directement à l'oscilloscope dès le premier écho. Mais la différence entre l'absorption échantillon excitation peut être amplifiée à l'aide d'une détection synchrone en modulant l'excitation à basse fréquence (75 Hz).

Pour passer à travers une fréquence de résonance, il vaut mieux travailler à fréquence fixe et faire varier le rayon R. Le laser Ar^+ est modulé à 1,5 kHz. Les impulsions

ont une durée d'environ 300 µs avec un temps de montée et de coupure de 1 µs. Durant les premières 150 µs les gouttes croissent et atteignent leur taille d'équilibre. Lorsque l'excitation est coupée, les gouttes décroissent en restant en nombre pratiquement constant. On peut donc espérer que la fréquence de résonance ν_L passe par la valeur de la fréquence ν des ultrasons, si les gouttes ont un rayon initial trop grand pour résonner. Pour obtenir la mesure différentielle de l'absorption ultrasonore pour différentes valeurs du rayon des gouttes, il suffit de déclencher la propagation des ultrasons avec un délai variable après la coupure de l'excitation lumineuse.

La modulation à 1,5 kHz est réalisée mécaniquement en focalisant le laser sur une roue en rotation (60 trous, f = 25 Hz). Le déclenchement de l'électronique est réalisé sur le même côté du même trou pour éviter tout "jitter" dû à des faibles écarts de position des trous qui permettent la modulation. Par un moyen optique, le déclenchement peut être avancé de quelques microsecondes pour compenser le retard de l'électronique. La partie base de temps d'un premier échantillonneur à porte ("boxcar integrator") est utilisée pour déclencher le faisceau ultrasonore avec un retard variable par rapport à la coupure de la lumière. Le balayage de la porte de cet échantillonneur est utilisé pour déclencher aussi un deuxième échantillonneur et le défilement de la voie X d'un enregistreur. La porte de cet échantillonneur est fixe et placée sur le premier écho (largeur ~1 µs) du faisceau ultrasonore. Les constantes de temps sont choisies de façon à ce que cet échantillonneur intègre un grand nombre de déclenchements avec gouttes mais "voit" aussi la modulation basse fréquence qui permet l'utilisation de la détection synchrone et donc la mesure de l'atténuation différentielle. Un autre avantage important de cette méthode est de permettre de s'affranchir de tous les problèmes de dérive de zéro des échantillonneurs.

Chapitre III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA NUCLEATION DES GOUTTES

III.1. INTRODUCTION

Le Germanium pur présente à basse température le spectre de photoluminescence le plus simple de tous les semiconducteurs. A très faible excitation seules sont observées les raies provenant de la recombinaison radiative des excitons libre (alors que dans le Silicium qui peut être fabriqué avec une pureté pratiquement aussi bonne, il est impossible de ne pas détecter les raies d'excitons liés [58]). Dans le Germanium les transitions avec émission d'un phonon LA ou d'un phonon TO sont permises. Les raies avec phonons TA et LO sont interdites à 0°K. La figure III-1 montre le spectre observé à 4,2°K.

Au-dessus d'une certaine valeur de l'intensité de l'excitation apparaissent à plus basse énergie des raies larges qui augmentent très rapidement (Figure III-2). Ce seuil est une caractéristique fondamentale des raies de luminescence dues aux paires condensées dans les gouttes de plasma électron-trou. La raie la plus intense est avec émission d'un phonon LA, comme pour l'exciton libre. Du fait de l'extension dans l'espace des impulsions du plasma électron-trou, la réplique TA des gouttes est beaucoup plus intense que celle de l'exciton libre [59]. Lorsque l'échantillon est dopé, il est possible d'observer la raie de recombinaison des gouttes sans phonons. Toutes nos mesures sont effectuées sur la réplique LA.

La luminescence est une méthode d'étude extrêmement sensible. Dans le Germanium, la densité du liquide n'étant pas très élevée ($n_o \sim 2{,}4\times10^{17}$ cm^{-3}), le rendement radiatif

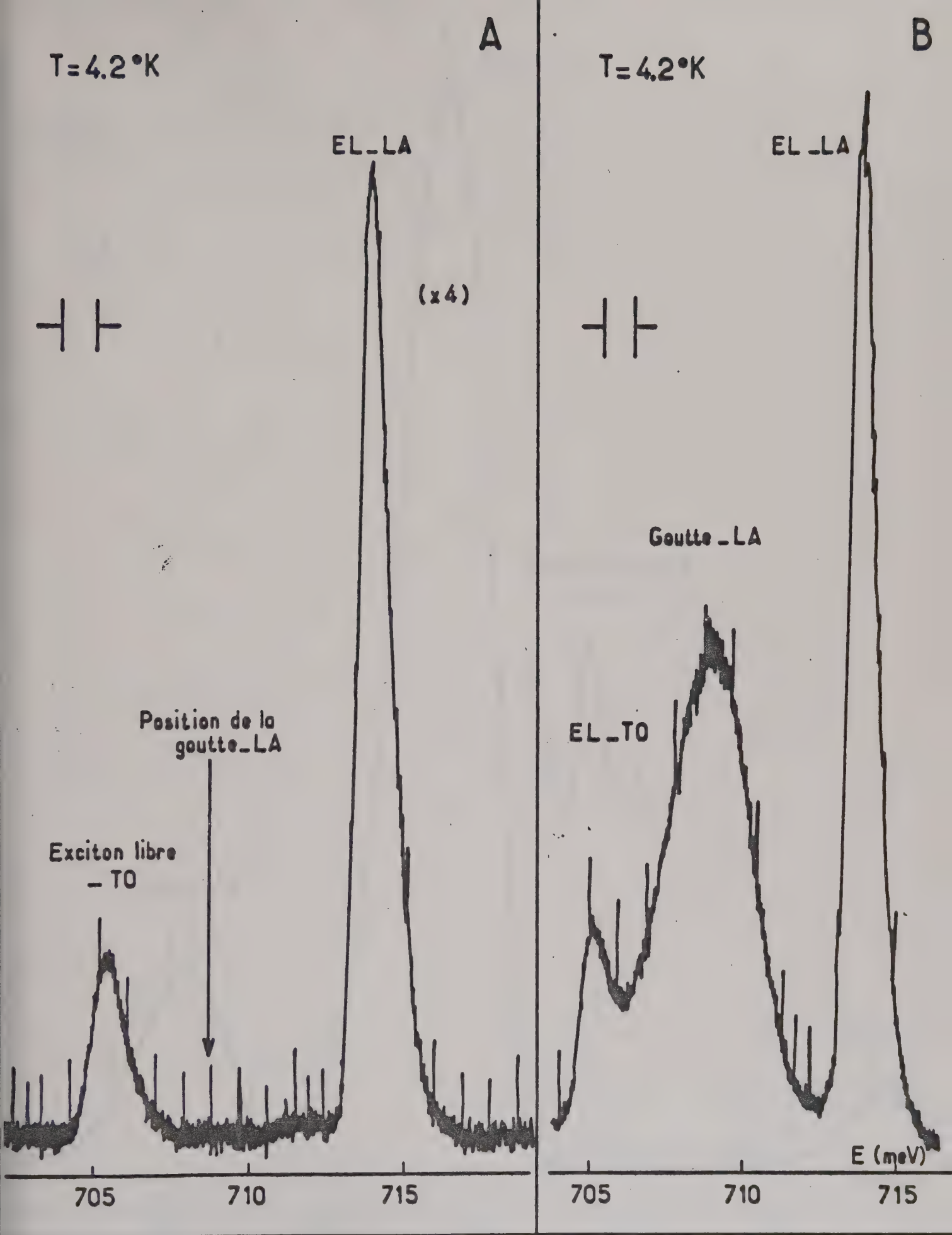


FIGURE III-1 : Spectre de photoluminescence du Ge pur à 4,2 K.

A gauche : faible excitation. A droite : forte excitation.

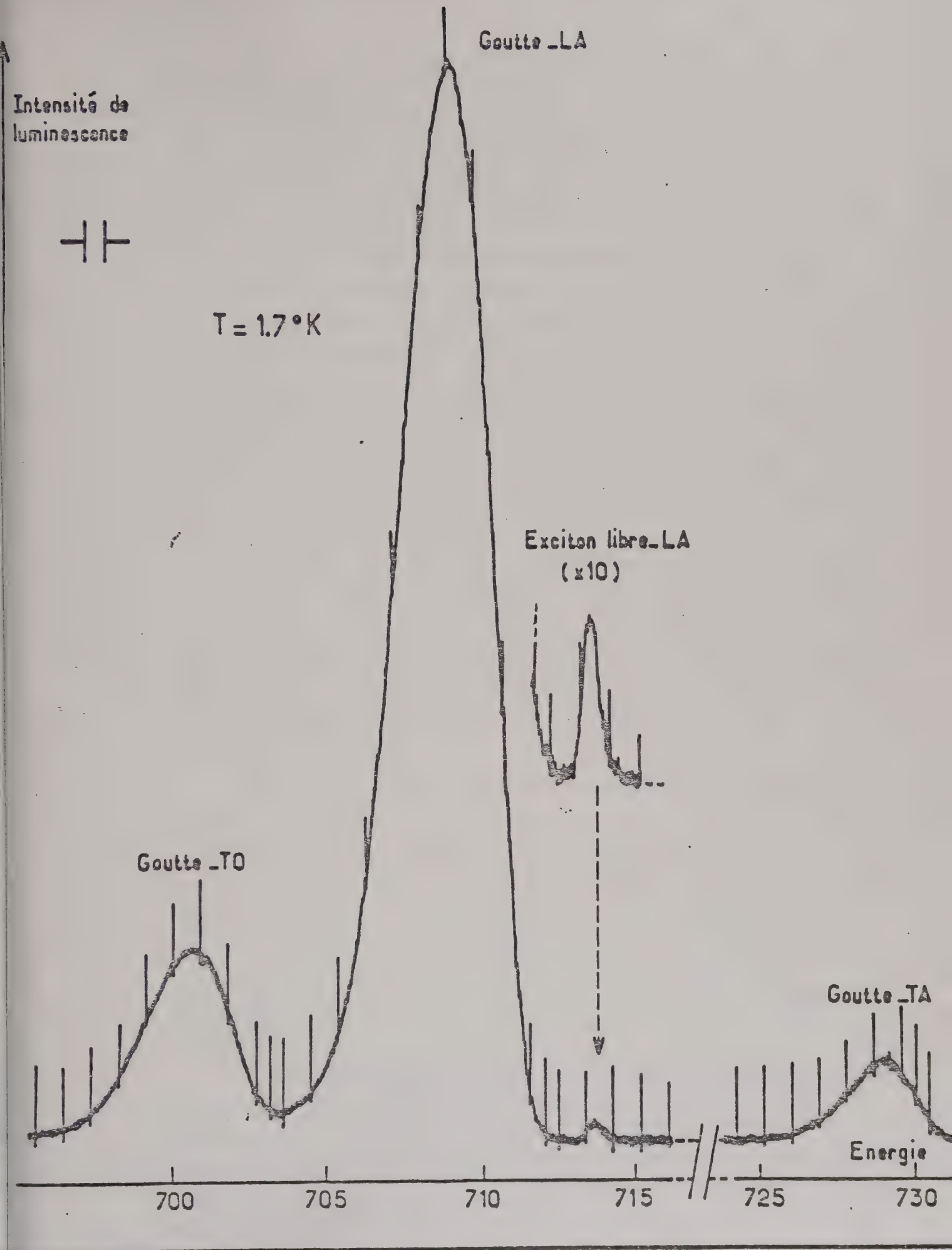


FIGURE III-2 : Spectre de photoluminescence du Ge à 1,7 K.

des gouttes est important (~ 50%). Bien que l'émission ait lieu dans l'infrarouge (λ = 1,75 µm pour la réplique LA) au-delà du domaine de sensibilité des photomultiplicateurs, il est possible d'observer la luminescence d'un petit nombre de paires condensées lorsqu'on dispose d'un très bon détecteur. La puissance minimum détectable peut être seulement de 10^{-14} W (c'est le NEP - noise equivalent power - puissance pour laquelle le rapport signal/bruit est égal à 1). Dans une goutte le temps de recombinaison radiative par paire est de 80 µs et l'énergie des photons émis d'environ 0,7 eV. En admettant que le taux de collection des photons soit de 1°/oo (les pertes sont dues à l'angle critique pour sortir du cristal, à l'ouverture optique du système de détection, au passage par le spectromètre et à diverses réflexions, etc.), il est possible de détecter une dizaine de gouttes de quelques centaines de paires chacune.

La forme spectrale des raies de luminescence dues à la recombinaison radiative des paires condensées ne dépend pas de la présence d'impuretés lorsque la concentration de l'échantillon en donneurs ou accepteurs est inférieure à quelques 10^{14} cm^{-3}. Comme le montre la figure III-3, l'analyse du spectre permet de déterminer la densité du liquide et l'énergie de liaison.

Lorsque la taille des gouttes diminue, la raie de luminescence se déplace très légèrement vers les hautes énergies par suite d'une diminution de l'énergie moyenne par paire. Cet effet qui provient de l'énergie de surface (voir chapitre VII) a pu être mesuré grâce à une méthode différentielle très sensible [20], ce qui a permis d'obtenir la taille de petites gouttes à des excitations pour lesquelles d'autres méthodes (comme la diffusion Rayleigh) ne sont pas assez sensibles.

A plus faible excitation et plus faible température, il devrait être possible d'observer des gouttes encore plus petites, pour lesquelles l'effet de la taille est beaucoup plus compliqué que ce simple décalage spectral. L'énergie et la densité doivent dépendre très fortement du nombre de paires. La recherche de tels systèmes n'a rien donné dans les

échantillons les plus purs. Dans ceux qui sont légèrement dopés ($\sim 10^{13}$ cm^{-3}), il a été possible d'observer vers 1°K des structures entre la position de la raie de goutte et la raie d'excitons. Un tel spectre est montré sur la figure III-4. Le résultat ne peut pas être exploité quantitativement, car la structure observée sur le flanc basse énergie de la raie d'exciton provient certainement de la superposition de petits systèmes de tailles différentes.

III.2. MESURE DES SEUILS EN EXCITATION DE SURFACE

Avec ce mode d'excitation, il y a un gradient de concentrations d'excitons vers l'intérieur de l'échantillon. Leur longueur de diffusion est d'environ 1 mm. Le maximum de concentration n'est pas exactement à la surface, car les phénomènes de recombinaison de surface peuvent faire décroître rapidement la concentration de porteurs dans cette région. Cet effet diminue lorsque la surface est "etchée" mais existe toujours.

Dans cette situation inhomogène, il n'est pas possible d'étudier correctement la cinétique de la raie de gouttes en fonction de l'excitation. Par contre, la mesure du seuil de condensation est fiable, car le rayon des gouttes près du seuil est très faible devant la longueur de diffusion des excitons.

Nous noterons J^+ l'intensité à laquelle apparaît la réplique LA du spectre de luminescence des gouttes (raie centrée à 709 meV). Afin d'améliorer la sensibilité de la détection de ce seuil, il n'est pas nécessaire d'utiliser le spectromètre avec une grande résolution (quelques meV). Nous ne cherchons pas à évaluer la concentration absolue d'excitons correspondant à ce seuil (l'estimation peut être très erronée à cause de la recombinaison de surface) mais à étudier la dépendance de J^+ avec la température.

A température donnée, lorsque l'intensité de l'excitation est diminuée à partir d'une valeur maximale plus grande que J^+, dans la plupart des expériences aucun d'effet d'hystérésis n'est observé : la cinétique de la raie de gouttes et

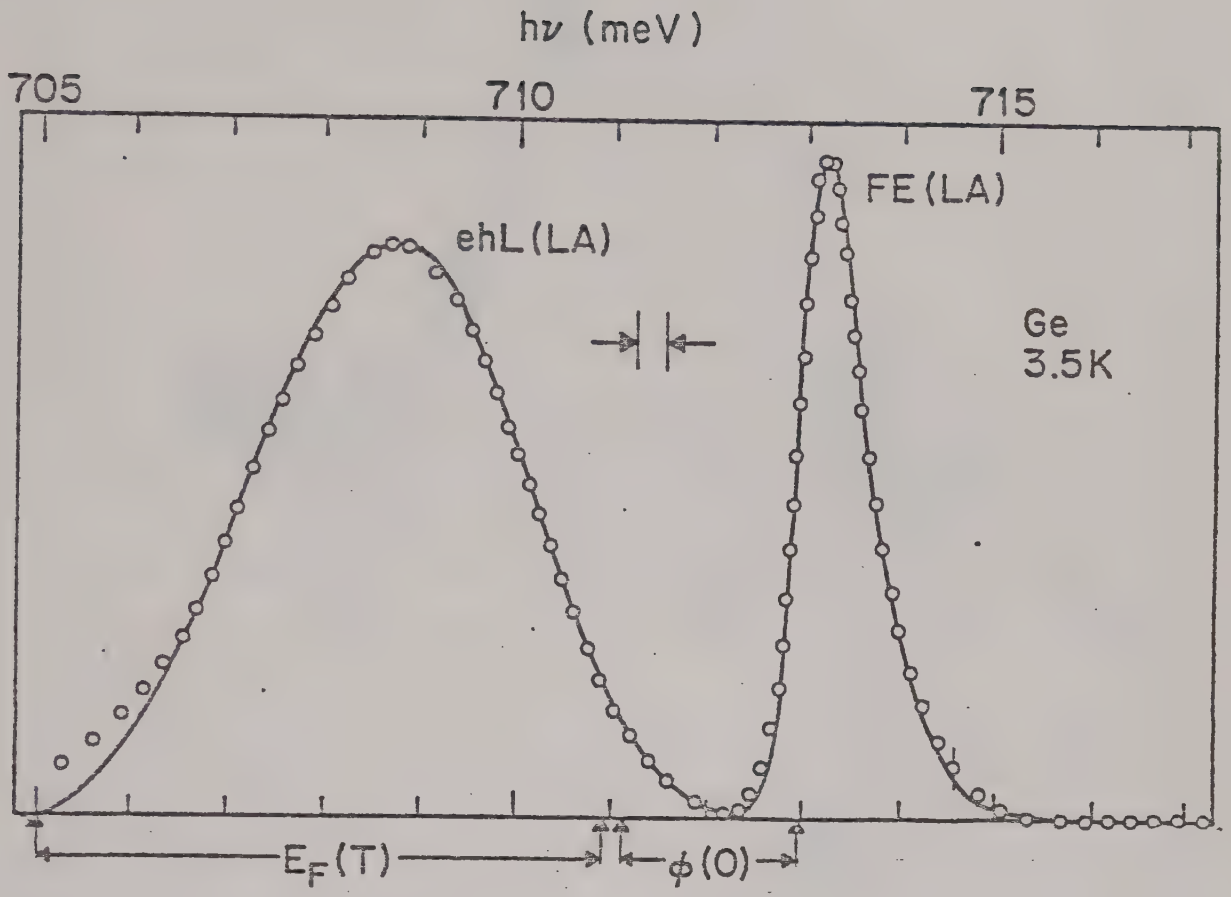


FIGURE III-3 : Détermination de l'énergie de liaison des paires condensées à partir de la position spectrale de la raie de luminescence des gouttes et de la densité du liquid à partir de sa largeur ou bien de l'analyse de la forme de raie.

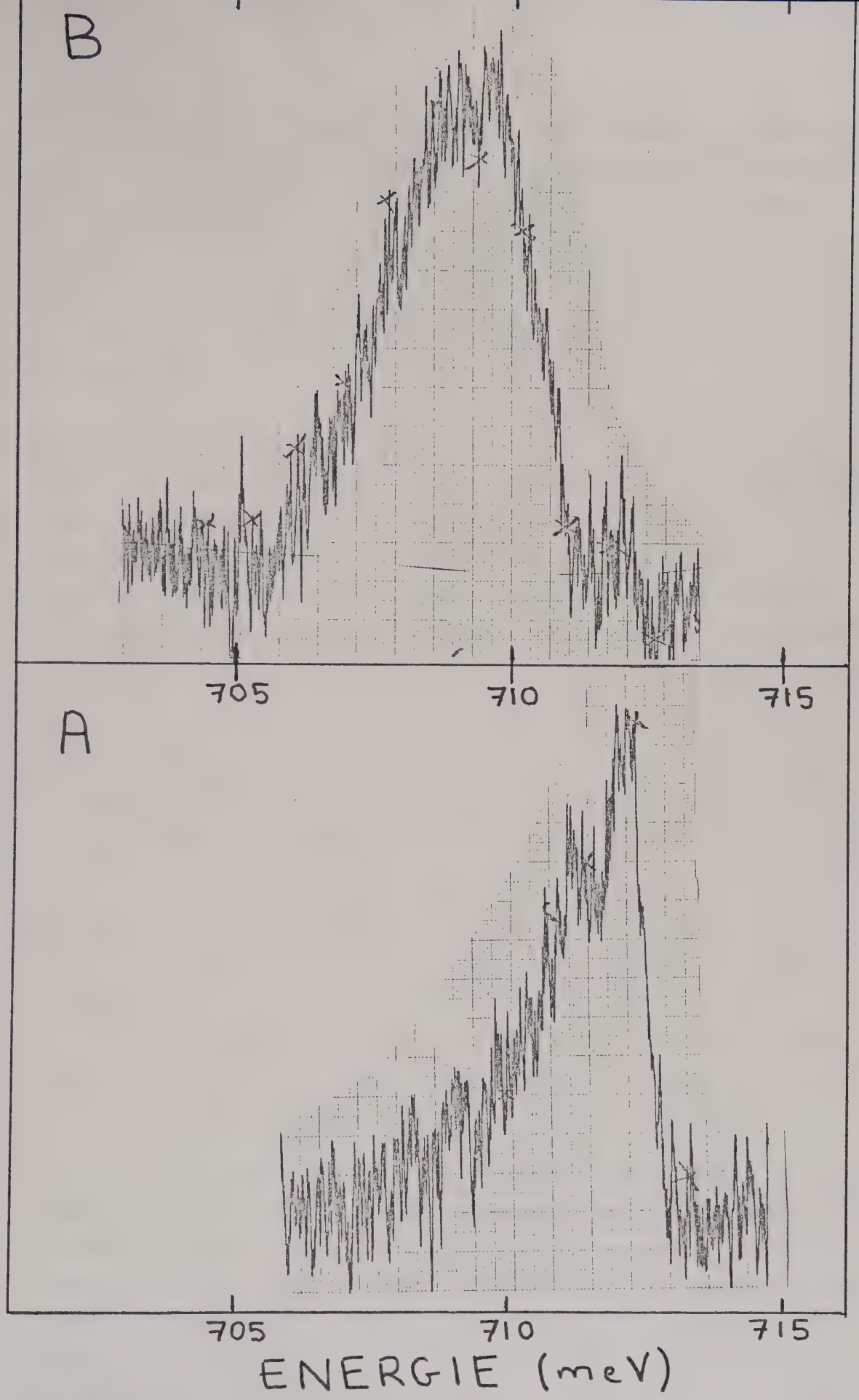


FIGURE III-4 : En A, spectre de luminescence à 1 °K à très faible excitation avant l'apparition de la raie correspondant aux gouttes macroscopiques (spectre B)

le seuil sont identiques. Cela n'est pas étonnant, car dans la configuration traditionnelle d'une expérience de luminescence, le modulateur mécanique nécessaire à la détection synchrone est placé sur le faisceau d'excitation afin de diminuer la puissance moyenne reçue par l'échantillon. Dans cette configuration, à chaque période , l'excitation repasse par zéro et il ne peut y avoir mémoire du sens de variation de l'excitation.

L'hystérésis a été découvert par Lo et al.[60] qui n'ont pas indiqué la façon de l'observer. La solution est très simple : il suffit de placer le modulateur, entre l'échantillon et le spectromètre, sur la luminescence. Le seuil J^-, qui correspond à la disparition du signal de luminescence des gouttes lorsque l'excitation est diminuée, est alors inférieur à J^+, comme le montre la figure III-5. Dans ces conditions expérimentales, l'hystérésis sur les seuils est observé seulement entre 1,4°K et 2,25°K. Il est maximum vers 1,8°K : le seuil J^+ est alors quatre fois plus élevé que J^-. Cet effet diminue lorsque la concentration en impuretés augmente, mais la comparaison n'a pas grand sens avec ce mode d'excitation, car la longueur de diffusion des excitons diminue également.

La figure III-5 montre aussi que le seuil J^- est parfaitement indépendant de l'intensité maximale qui a été atteinte au cours d'un cycle d'excitation. Les différentes cinétiques B, B_1, B_2, ... se rejoignent exactement à J^-.

Que se passe-t-il si l'excitation est maintenue à une excitation constante J pendant un temps très long ? L'intensité de la luminescence évolue lentement au cours du temps. Si l'intensité de départ correspond au point C (voir figure III-5) sur la courbe "montante" A obtenue en augmentant l'excitation, le signal s'accroît lentement jusqu'au point C'. De même, si nous partons du point D sur la courbe "descendante" B obtenue en diminuant l'excitation, le signal diminue jusqu'au point D'. La figure III-6 montre la variation des signaux de luminescence en fonction du temps entre C et C' et entre D et D'. L'évolution n'est pas strictement exponentielle mais correspond à une constante de temps de l'ordre de 400 s. Les points D' et C' ne se rejoignent pas, même après

une attente de l'ordre de l'heure. Il semble donc que le système excitons-gouttes atteignant des états métastables à partir desquels l'évolution vers l'état d'équilibre (nous montrerons qu'il est unique) ne puisse pas être atteint en général pendant la durée de l'expérience.

La figure III-7 montre la dépendance des seuils J^+ et J^- avec la température, dans le cas de l'excitation de surface. L'hystérésis semble donc n'exister que dans un domaine de température (1,4°K à 2,25°K). La variation de J^+ et la disparition de l'hystérésis à basse température, observées dans ces conditions, seront expliquées à l'aide de la théorie de nucléation présentée plus loin. Par contre, la variation très rapide de J^- au-dessus de 2°K ne semble pas liée à la nucléation. Tout se passe comme si quelque chose faisait perdre la mémoire du cycle d'excitation, comme dans le cas où le modulateur était placé avant l'échantillon.

III.3. OBSERVATION DE L'HYSTERESIS AU-DESSUS DE 2,2°K

Nous avons pu trouver les conditions expérimentales qui permettent d'observer l'hystérésis sur les seuils dans tout le domaine de températures au-dessus de 1,4°K. Au risque de paraître quelque peu anecdotique, nous détaillons les différentes étapes qui ont permis d'identifier les causes de la disparition de cet effet.

La première observation est que le domaine de température dans lequel le seuil J^- rejoint rapidement le seuil J^+ est très voisin de la transition λ de l'hélium. Cet effet démarre lorsque l'hélium devient normal. Puisque la disparition de l'hystérésis est associée à un effet de perte de mémoire du cycle d'excitation, il était envisageable de mettre en cause les bulles d'hélium, qui peuvent agir comme des modulateurs. Ces bulles défocalisent quelque peu l'excitation mais il a été facile de les mettre hors de cause : en utilisant un échantillon poli exactement à la forme de la fenêtre du vase à hélium du cryostat et plaqué contre cette fenêtre, il n'y a plus de bulles devant l'échantillon (donc plus de défocalisation) mais le seuil J^+ garde le même comportement.

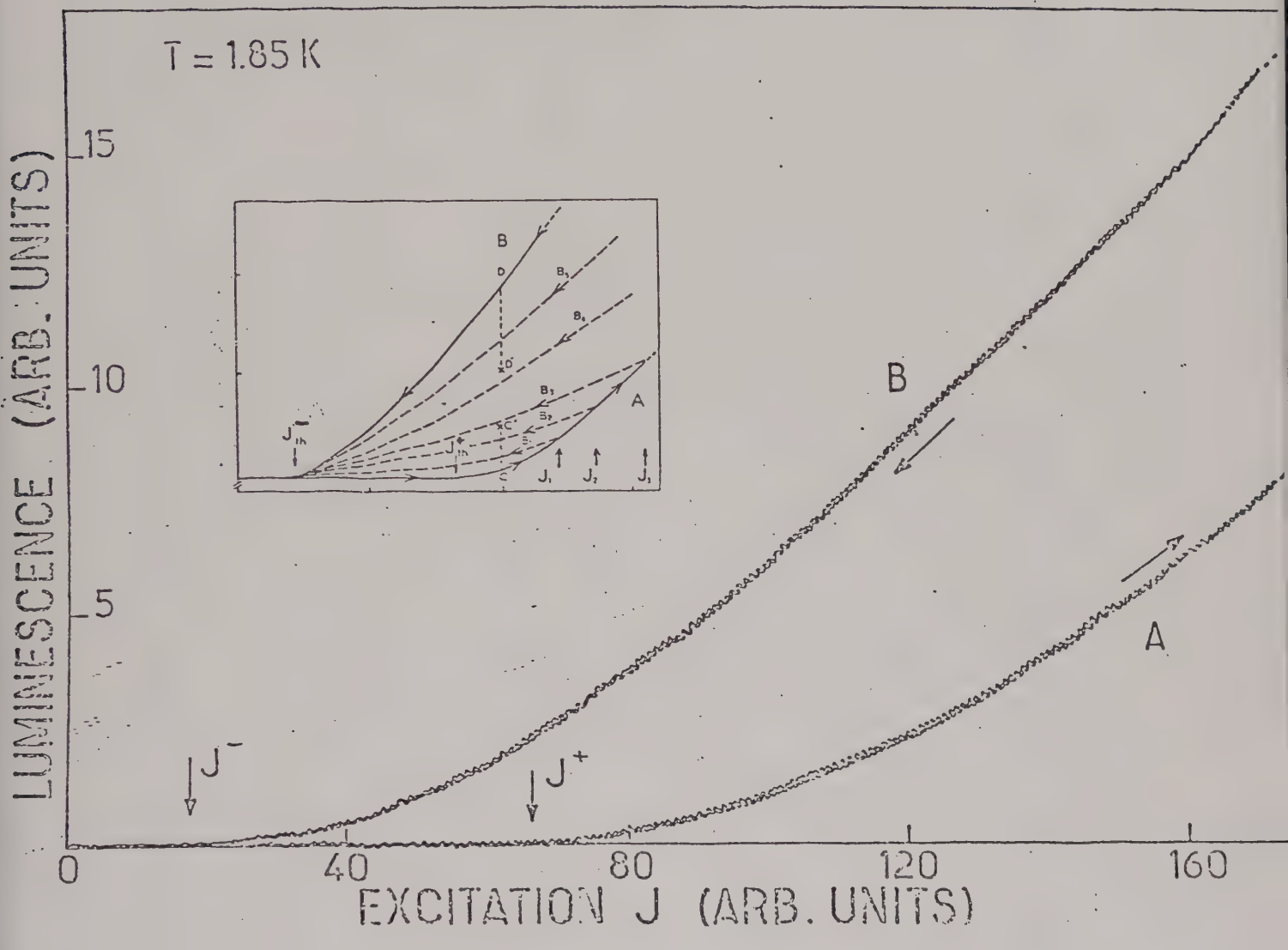


FIGURE III-5 : Cinétique de la raie de luminescence des goutte en fonction de l'intensité J de l'excitation (excitation de surface).

L'encart montre que la branche descendante B passe par J^- quelle que soit l'intensité maximale atteinte au cours du cycle.Si l'intensité J est maintenue à une valeur constante, il y a évolution lente de C à C'(sur la branche A) et de D à D'(sur la branche B) mais les points C' et D' ne se rejoignent pas même après une attente de plusieurs heures.

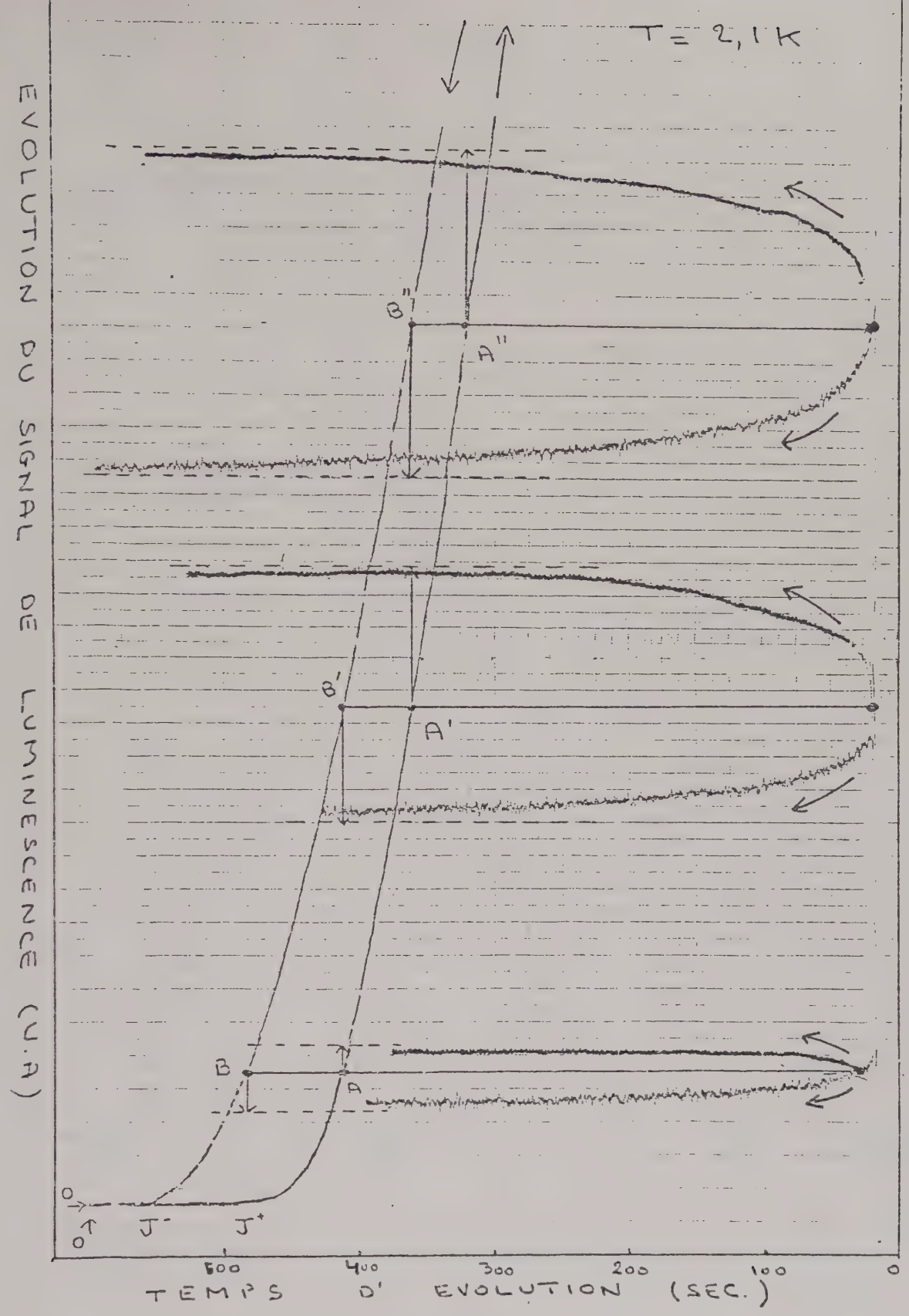


FIGURE III-6 : Evolution dans le temps du signal de luminescence sur les deux branches de l'hystérésis à partir des points A,A',A'',B,B',B'' (l'origine des temps est à gauche).

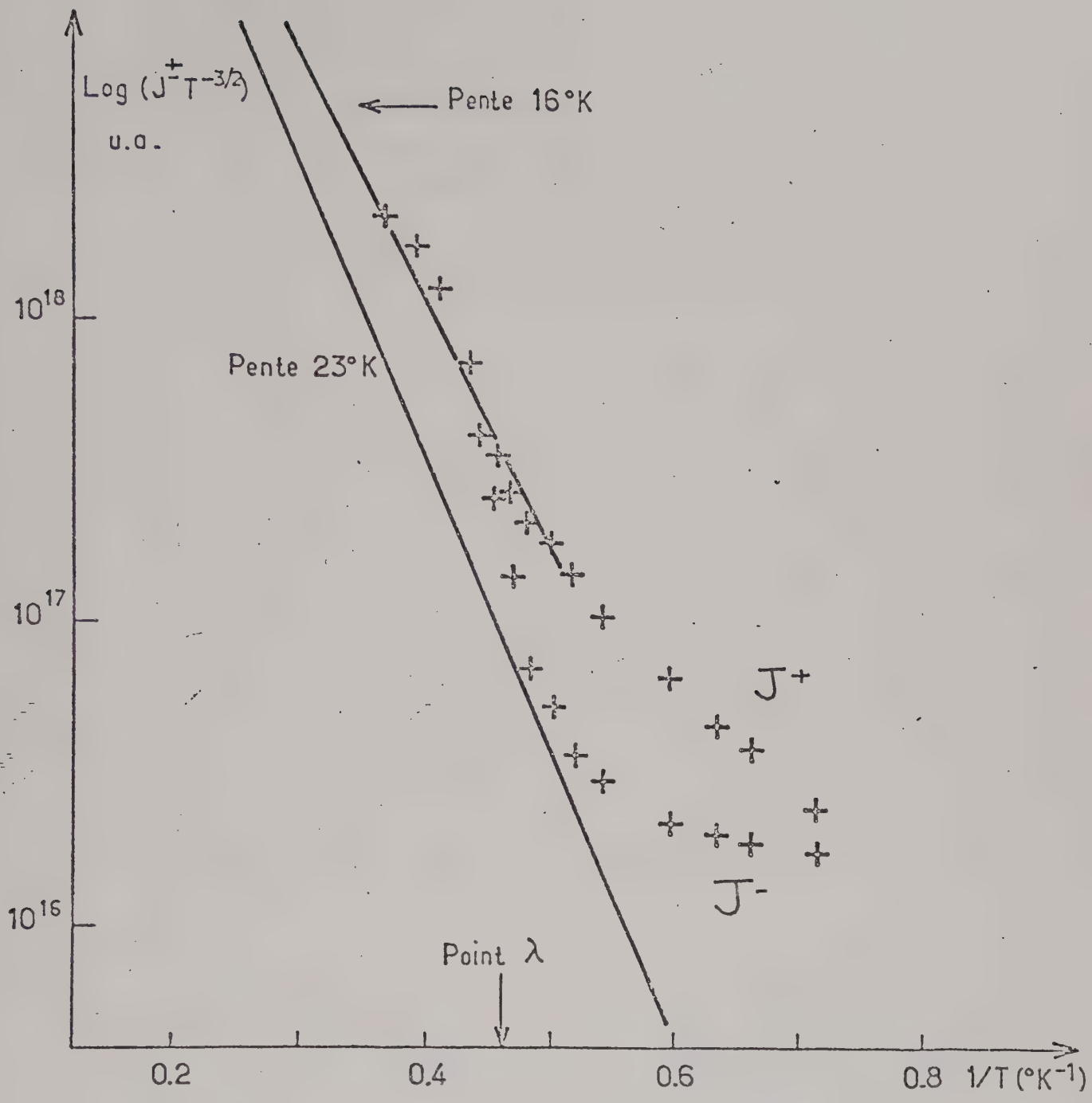


FIGURE III-7 : Dépendance des seuils J^+ et J^- avec la température (cas de l'excitation de surface).

La température à laquelle disparaît l'hystérésis (2,25°K) peut en fait dépendre de la vitesse à laquelle l'excitation optique varie. Il y a compétition entre cette vitesse et celle à laquelle le mécanisme qui fait perdre la mémoire de l'excitation agit. Nous avons vérifié cette hypothèse de la manière suivante.

Un modulateur mécanique est placé sur le faisceau d'excitation et permet d'obtenir une impulsion ayant la forme suivante :

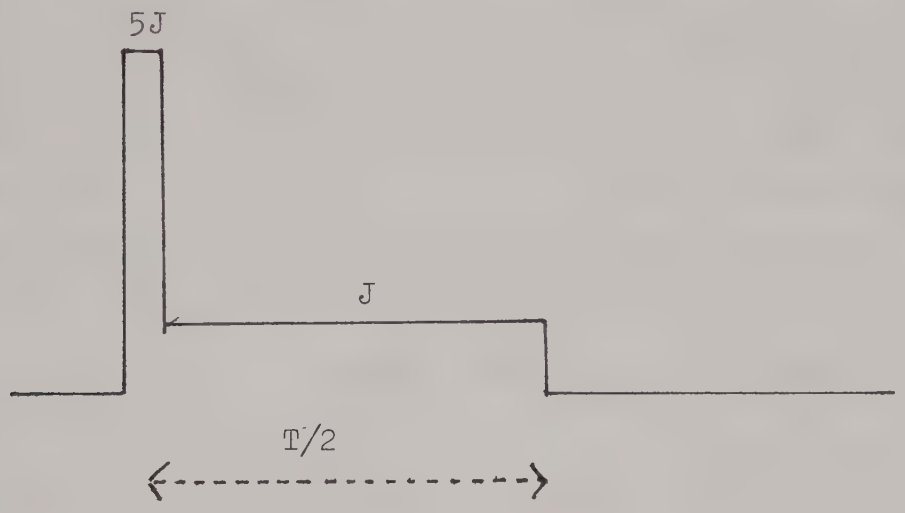


Figure III-8 - Le cycle d'excitation

Suivant le sens de rotation du modulateur, l'impulsion plus courte précède ou suit l'impulsion longue. Le rapport de 5 pour les intensités est choisi plus grand que le maximum du rapport des seuils. La phase de la détection synchrone est déterminée de façon à ce que l'impulsion courte soit en quadrature de phase et l'impulsion longue en phase. La luminescence due à l'impulsion courte n'est donc pas détectée (la durée de vie des gouttes est beaucoup plus courte que la période T). Lorsque l'intensité J varie, il est possible d'obtenir le seuil J^+ et la branche ascendante "A" ou au contraire le seuil J^- et la branche descendante "B". Cela ne dépend plus du tout du sens de variation de J, mais du sens de rotation du modulateur ! Il est donc possible d'observer

ainsi l'hystérésis bien que la modulation soit sur l'excitation.

En-dessous du point λ de l'hélium, les résultats sont inchangés. Au-dessus la température à laquelle disparaît l'hystérésis dépend de la vitesse de rotation du modulateur. Il n'est pas possible d'augmenter beaucoup cette vitesse, car le photodétecteur utilisé est lent. Mais par exemple à 120 Hz, il y a de l'hystérésis jusqu'à 2,5°K. Dans le Germanium, la cause de la disparition de l'hystérésis agit donc à une échelle de temps très longue devant la durée de vie des paires condensées. Au contraire, dans le Silicium, l'hystérésis disparaît beaucoup plus rapidement, en une durée de l'ordre de 400 μs. C'est une extension de la méthode présentée ici qui a permis à P. Voisin [58] d'observer l'hystérésis dans le Silicium.

Trois mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer la disparition de l'hystérésis.

a) Les collisions entre gouttes

Une petite goutte a une probabilité de se détacher d'un piège qui peut devenir non négligeable lorsque la température augmente. Les collisions entre gouttes libres permettent leur coalescence. Leur nombre diminue alors rapidement en-dessous du minimum détectable.

b) Le vent d'excitation [32]

Le gradient de concentration d'excitons peut entraîner les gouttes vers les régions où la densité est plus faible et où elles s'évaporent rapidement.

c) Le vent de phonons [28]

Le même effet résulte de l'entraînement des gouttes par des phonons hors-équilibre qui se propagent dans l'échantillon.

En excitant l'échantillon "en volume" avec un rayonnement de longueur d'onde plus faiblement absorbée ($\alpha = 10\ cm^{-1}$ pour $\lambda = 1{,}52\ \mu m$), nous n'observons pas de changement notable sur le comportement du seuil J^-. Par contre, nous avons découvert que le porte-échantillon jouait un rôle important,

ce qui était vraiment inattendu.

Dans les expériences usuelles, l'échantillon est collé avec de la laque d'argent sur un porte-échantillon en cuivre OFHC (oxygen free, high conductivity) de très bonne conductivité thermique. Or l'hélium est à l'état superfluide meilleur conducteur thermique que le cuivre et aux températures utilisées ici la résistance thermique de Kapitza est négligeable. Les phonons émis hors de la relaxation des porteurs électroniques dans les bandes d'énergie et lors de processus de recombinaison Auger dans les gouttes peuvent donc s'évacuer directement dans l'hélium près de la face photoexcitée. Au contraire, au-dessus du point λ, l'hélium est à l'état normal un très mauvais conducteur de la chaleur. La direction préférentielle de propagation des phonons hors-équilibre s'inversent : ils traversent l'échantillon pour être évacués par le porte-échantillon. Ils peuvent donc entraîner les gouttes loin de la surface.

Cette hypothèse peut être vérifiée très simplement en utilisant un porte-échantillon très isolant, en téflon, sur lequel l'échantillon est simplement librement posé. Dans ces conditions, nous observons en excitation homogène (l'excitation est continue) de l'hystérésis à toute température au-dessus de 2°K (à plus basse température les résultats sont inchangés). La figure III-9 montre les seuils J^+ et J^- au-dessus de 1,8°K. Nous montrerons que la dépendance de J^- est bien conforme à ce qui est attendu théoriquement.

Sur la figure III-9 rien de permet de déceler le passage de la transition λ de l'hélium. Bien que l'échantillon soit immergé librement dans un milieu qui est un mauvais conducteur thermique (lorsque l'hélium est normal), ses dimensions ont été choisies suffisamment grandes (~ 15×4×3 mm^3) de façon à ce qu'il n'y ait aucun effet d'échauffement aux puissances correspondant aux seuils. En excitation "homogène" les photons ont une faible énergie d'excès par rapport à la bande interdite (à 1,52 μm l'excitation est encore à travers la bande interdite directe).

Nous concluons donc que le vent de phonons entraîne les gouttes même pour des excitations aussi faibles que celles correspondant aux seuils de condensation et de destruction des gouttes. En trouvant une méthode qui permet d'observer correctement l'hystérésis au-dessus de 2°K sans avoir pu disposer d'une source d'excitation permettant de créer une densité d'excitons vraiment homogène, nous avons néanmoins les données correctes pour comprendre la variation en température des seuils J^+ et J^-.

III.4. CINETIQUE DE LA RAIE DE GOUTTES

L'étude de la cinétique d'une raie de luminescence en fonction de l'intensité de l'excitation J est en général beaucoup plus délicate qu'on ne le pense à priori.

Selon Haynes [9], la raie (qui sera attribuée ultérieurement aux gouttes) était proportionnelle à J^2. Ce résultat a conduit Haynes à l'attribuer à la recombinaison d'une molécule excitonique.

Un modèle simple, établi par Pokrovskii [41], montre que si au seuil les gouttes croissent en nombre constant depuis un rayon nul, la cinétique est à faible excitation proportionnelle à $(J-J^+)^3$.

Les modèles de nucléation que nous développerons aux chapitres suivants et les mesures effectuées près des seuils [20] montrent que à la fois le nombre des gouttes et leur rayon augmente. La cinétique, quand elle est correctement mesurée, est donc très compliquée à expliquer. Nous ne chercherons pas à le faire, puisque les mesures ne sont pas faites dans des conditions où la densité des excitons est très homogène.

La figure III-5 montre les cinétiques observées en excitation de surface. La luminescence démarre de zéro et est surlinéaire près du seuil. Loin du seuil, elle devient linéaire, ce qui est normal, puisque la quasi-totalité des paires sont condensées.

Nous avons observé, à notre surprise, que dans les conditions qui permettent d'observer l'hystérésis au-dessus

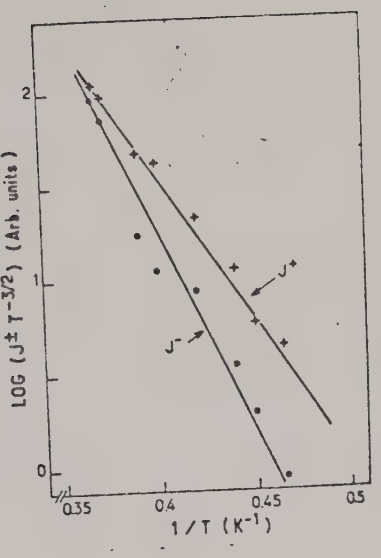


FIGURE III-9 : Dépendance des seuils J^+ et J^- avec la température au dessus de 2,2 K (cas de l'excitation "homogène" et porte-échantillon en téflon).

FIGURE III-10 : Cinétique de la raie de luminescence des gouttes en excitation "homogène" à 2,7 °K avec observation d'un saut aux seuils J^+ et J^-.

du point λ (porte-échantillon en téflon, excitation à 1,52 μm), la cinétique près des seuils est très différente. Il est possible d'observer un saut au seuil J^+, dont l'amplitude est d'autant plus grande que la température est grande (figure III-10). Aux températures les plus élevées auxquelles nous avons pu faire des mesures, il existe aussi un saut au seuil J^-. Une estimation grossière montre que ces sauts correspondent à la formation ou la disparition d'un petit nombre de gouttes.

Nous n'avons pas cherché à expliquer quantitativement l'amplitude de ces sauts, mais ces résultats préliminaires montrent que lorsque la densité du gaz d'excitons n'est pas trop inhomogène, les seuils de condensation sont très précis et la quantité de liquide formée est telle que les mesures de seuil ne sont pas limitées par la sensibilité de la détection.

Chapitre IV

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DU SYSTEME EXCITONS-GOUTTES : LOI D'EQUILIBRE

IV.1. INTRODUCTION

Il est bien connu que la pression d'une vapeur doit dépasser une certaine valeur appelée pression de vapeur saturante pour que des gouttes de liquide puissent commencer à se former. Mais leur taille et leur nombre ne se développent considérablement qu'au-delà d'un certain taux S de sursaturation de la vapeur. La vitesse de condensation de la phase liquide est en effet une fonction très fortement dépendante de S, car une goutte de liquide doit franchir au cours de sa croissance une barrière de potentiel qui est à faible sursaturation beaucoup plus grande que kT. Cette barrière provient de l'énergie de surface qui est pour les petits embryons la principale contribution à l'énergie libre de formation des gouttes. Le phénomène de la nucléation est donc bien compris dans le cas de la condensation des vapeurs classiques, mais un certain nombre de problèmes demeure, ce qui empêche une prédiction très précise du taux de sursaturation critique atteint lorsque le liquide se forme. Le livre de F.F. Abraham [46] "Homogeneous Nucleation Theory" donne les références les plus importantes sur cette question.

Nous voulons étendre ces travaux au cas de la nucléation des gouttes de plasma électron-trou pour comprendre la variation des seuils J^+ et J^- en fonction de la température et les conséquences originales de la durée de vie finie des paires condensées. Nous commençons tout d'abord à étudier dans ce chapitre l'équilibre entre la vapeur et le liquide, qui se distingue très fortement du cas classique, puisque

ce n'est pas un équilibre thermodynamique. Bien que la distribution de taille des gouttes à l'équilibre stationnaire puisse être effectivement occupée par le système (par contre, lorsque la durée de vie est infinie, la loi de probabilité n'est pas normalisable), nous verrons que le système excitons-gouttes ne peut pratiquement jamais atteindre cet état d'équilibre stationnaire. Les temps de relaxation (vapeur → liquide et liquide → vapeur) sont exceptionnellement tous les deux simultanément inférieurs à la durée de l'expérience. La proportion de liquide et de vapeur n'est donc pas imposée par un principe physique général - du type construction de Maxwell - mais dépend spécifiquement des conditions expérimentales.

Toutefois l'étude de cet état d'équilibre reste justifiée, car elle permet d'obtenir des relations entre des grandeurs physiques qui régissent l'évolution du système vers l'équilibre. En outre, nous pourrons déduire facilement de la distribution de taille à l'équilibre, la loi d'équilibre d'une goutte avec la vapeur. Sur ces deux propriétés nous voulons examiner les conséquences de la durée de vie finie et celles des différents cas possibles pour la nucléation, qui peut être :

a) homogène (les embryons de liquide naissent par fluctuations de densité de la vapeur et sont donc libres de se déplacer dans l'échantillon),

b) hétérogène (les embryons se forment sur un centre de nucléation : à priori impureté ou défaut cristallin - lacune, dislocation).

Il faut noter que la différence entre ces deux modes de nucléation n'est pas tout à fait semblable dans le cas d'une vapeur classique et dans celui de la condensation des excitons. Dans un nuage, un centre de nucléation a en général outre une interaction attractive un effet stérique qui permet à l'embryon de passer plus facilement la barrière de potentiel (à nombre de molécules condensées données, la courbure de l'embryon est beaucoup plus faible). Pour une goutte d'électron-trou, il n'y a pratiquement qu'un effet d'énergie de liaison comme si le centre était ponctuel. De plus, ces gouttes sont dans ce cas parfaitement immobiles.

Dans le cas de la nucléation homogène, ce gain d'énergie interne est contrebalancé par une diminution d'entropie due aux degrés de liberté de translation, ce qui favorise la phase liquide. Chacun des deux modes possibles de nucléation agit sur l'un des deux termes de l'énergie libre. Ces deux effets contraires doivent donc être examinés soigneusement pour prédire de quelle façon la nucléation des gouttes peut avoir lieu. Nous verrons que, même si les effets de la translation sont négligeables sur la loi d'équilibre d'une goutte, ils sont importants sur la distribution de taille à l'équilibre et sur les temps d'évolution du système.

Inclure correctement tous ces effets a exigé de reprendre très soigneusement l'étude de l'équilibre des systèmes liquide-vapeur à durée de vie infinie.

L'étude des propriétés à l'équilibre du système exciton-goutte présentée ici se décompose de la manière suivante.

1) Nous rappelons les paramètres importants. Nous distinguons les gouttes caractérisées par des paramètres intensifs totalement indépendants de leur taille - nous les appellerons gouttes macroscopiques - des petits embryons pour lesquels rien n'est en fait connu avec précision.

2) Nous calculons la distribution de taille de gouttes à l'équilibre, tout d'abord dans le cas où la durée de vie des paires est infinie et l'équilibre est donc thermodynamique. La méthode dépend du mode de nucléation.

a) Si la nucléation est homogène, cette distribution est obtenue en minimisant un potentiel thermodynamique (l'énergie libre de Helmholtz de préférence à l'énergie libre de Gibbs).

b) Si la nucléation est inhomogène, la grande somme de Gibbs permet d'obtenir la probabilité d'occupation d'un centre de nucléation par une goutte de taille donnée.

3) Ces résultats sont ensuite réexprimés dans le formalisme de De Donder (qui introduit les notions d'affinité chimique et de vitesse de réaction). L'intérêt de ce formalisme est qu'il se prête bien à la comparaison avec l'approche cinétique du calcul de la distribution à l'équilibre et qu'il permet de passer facilement du cas d'un système fermé (pas

d'échange de matière avec le réservoir lorsque la durée de vie est infinie) au cas d'un système ouvert (durée de vie finie et par conséquent échange de matière).

4) La distribution à l'équilibre peut alors être calculée dans le cas des gouttes de plasma électron-trou. Nous montrons comment la loi d'action de masse est modifiée par la durée de vie finie. Nous pouvons discuter plus généralement dans quel cas l'équilibre d'un système excitonique est pratiquement thermodynamique et dans quel cas les écarts à cet équilibre sont importants.

5) Nous pouvons enfin établir la loi d'équilibre d'une goutte avec la vapeur qui l'entoure en examinant l'effet de différentes grandeurs importantes : durée de vie, énergie de surface, liberté de translation.

IV.2. GOUTTE MACROSCOPIQUE ET PETITS EMBRYONS

Nous avons rappelé au chapitre I que le liquide dans lequel condensent les excitons était caractérisé par :
- une énergie de liaison par paire électron-trou - Φ (2meV) (le zéro d'énergie est l'état fondamental de l'exciton et Φ est positif),
- une densité n_o ($\simeq 2{,}4\times10^{17}$ cm^{-3} à 0°K),
- une dégénérescence g (= 32), conséquence de la structure de bande du Germanium,
- une masse effective de translation m = 0,92,
- une durée de vie τ = 40 µs (indépendante de la température).

Lorsque le liquide est infini, il est bien connu que le potentiel chimique des paires condensées est égal à l'énergie moyenne par paire :

$$\mu_L = -\Phi \quad . \qquad \text{(IV.1)}$$

Lorsque le nombre de paires est fini et égal à i, la forme d'équilibre de la goutte est déterminée par l'anisotropie éventuelle de l'énergie de surface. Cet effet est vraisemblablement faible [61], la goutte est donc sphérique et l'énergie de surface σ est considérée indépendante de la direction cristallographique.

En considérant que l'interface entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte a une épaisseur nulle, la relation entre i et le rayon r est triviale :

$$i = \frac{4}{3} \pi r^3 n_o \qquad (IV.2)$$

(pour simplifier les expressions, nous noterons le volume par V_i et la surface par A_i). Le choix de cette interface correspond à la façon dont est calculée l'énergie de surface σ des gouttes, mais ne correspond pas exactement à l'énergie de surface qui intervient dans la relation de Gibbs qui exprime l'énergie de formation de l'embryon critique (voir plus loin la relation IV.38). Nous négligerons totalement ce genre de subtilités (expliquées en détail dans la référence 46). Nous avons mesuré (voir chapitre VII) $\sigma = 3 \times 10^{-4}$ erg/cm^2.

La goutte peut être liée à une impureté ou un défaut avec une énergie de liaison B_i (la terminologie anglaise permet de distinguer "attachment energy" liaison de la goutte au défaut et "binding energy" liaison ou cohésion du liquide). La théorie du gaz d'électron inhomogène a permis de calculer B_i dans le cas d'une goutte liée à un donneur neutre. Sander et al. [62] trouvent que la longueur d'écran du potentiel de l'impureté par le liquide est très faible ($\sim 0{,}2\ a_B$, a_B rayon de Bohr de l'exciton = 180 Å). La concentration des électrons sur le donneur est 32 fois celle du liquide, tandis que la concentration des trous est diminuée d'un facteur 5. L'énergie de liaison B_i devient indépendante de i dès que le nombre de paires électron-trou de la goutte dépasse quelques dizaines.

Nous appellerons goutte macroscopique, une goutte libre ou liée pour laquelle l'ensemble des grandeurs que nous venons de mentionner (Φ, n_o, g, m, τ, σ, B) sont indépendantes de i. Il semble que pour $i > 120$, une goutte de plasma électron-trou réalise effectivement ces conditions. Pour une telle goutte, le potentiel chimique par paire est donné par :

$$\mu_1 = -\Phi + \frac{2\sigma}{r n_o} \quad . \qquad (IV.3)$$

Lorsque la goutte est plus petite, le premier effet qui intervient est l'énergie de courbure E_c (estimée par Rose et al. [63] à $1{,}1 \times 10^{-10}$ erg/cm). La relation (IV.3) s'écrit avec

une énergie de surface effective σ_{eff} dépendant de r :

$$\sigma_{eff} = \sigma + \frac{2\,E_c}{r} \quad . \qquad (IV.4)$$

Pour les tailles inférieures à 80 paires, il n'est plus possible de séparer simplement les contributions de surface et de volume à l'énergie totale de la goutte. Les oscillations dues au remplissage des couches électroniques deviennent prépondérantes [38-40]. Pour la même raison, B_i dépend fortement de i.

Il est possible également que les petites gouttes aient une durée de vie différente de τ même lorsque la densité du liquide est pratiquement celle d'une goutte macroscopique. En effet, lors d'une recombinaison Auger (un évènement sur deux dans une goutte), un électron est excité avec une énergie d'excès de l'ordre de la largeur de la bande interdite indirecte au-dessus du minimum de la bande de conduction. Ce porteur se déexcite rapidement en émettant des phonons LO mais peut quitter la goutte si le rayons de celle-ci est suffisamment petit. Le travail de sortie des trous Φ_h s'ajusterait alors pour que l'émission d'un trou permette de conserver la neutralité (ou la charge stationnaire) de la goutte. Dans ce cas, pour un évènement Auger, deux paires électron-trou sont émises de la goutte : la durée de vie totale deviendrait 27 µs au lieu de 40 µs. Le parcours des porteurs Auger avant leur déexcitation n'est pas connu. La mesure de la durée de vie de petites gouttes permettrait d'obtenir cette quantité avec précision ainsi que le rendement radiatif. Une source d'excitation très homogène est nécessaire pour créer un nombre suffisant de petites gouttes de rayon constant afin de pouvoir effectuer ce genre de mesures.

Lorsque les gouttes sont encore plus petites, la densité dépend du rayon et n'est pas uniforme dans la goutte et la durée de vie des paires condensées devient très complexe.

Tous ces problèmes limiteront donc sérieusement la précision des théories de nucléation lorsque la taille de l'embryon critique (voir plus loin) devient voisine de la limite inférieure des gouttes macroscopiques, dont nous avons donné un ordre de grandeur raisonnable.

IV.3. L'ETAT D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE : CAS DE LA NUCLEATION HOMOGENE

Nous voulons calculer la distribution X_i du nombre de gouttes ayant i paires électron-trou en fonction du nombre X_1 d'excitons. Si nous négligeons tout d'abord les effets de la durée de vie finie, le calcul est analogue au cas d'une vapeur sursaturée constituée d'atomes ou de molécules.

Ce problème a été déjà étudié dans ce cas par de nombreux auteurs (les références sont données dans le livre de F.F. Abraham)[46]. Nous allons présenter les principales étapes du calcul en insistant sur des points souvent confus dans la littérature, qui peuvent être éclaircis par une utilisation correcte et précise de la thermodynamique. La rigueur est tout particulièrement nécessaire pour deux questions :

1) Après avoir calculé l'énergie libre de formation $\Delta g(i)$ d'une goutte ayant i paires (c'est-à-dire la différence entre l'énergie libre de i paires condensées dans une goutte immobile et celle de ces i paires à l'état de vapeur), il est tentant de vouloir relier X_i et X_1 par une relation de type Boltzmann :

$$X_i = X_1 \exp [-\Delta g(i)/kT] \quad . \qquad (IV.5)$$

Nous verrons que $\Delta g(i)$ contient un terme en $-i \operatorname{Log} X_1$ et que la relation (IV.5) conduit donc à conclure que X_i est proportionnel à $(X_1)^{i+1}$, ce qui contredit la loi d'action de masse.

En fait, il est possible de montrer que la loi d'action de masse est bien vérifiée (X_i proportionnel à $X_1{}^i$) et que la relation ci-dessus est incorrecte. Le bon résultat est :

$$X_i = g_i (2\pi m_i kT/h^2)^{3/2} \exp [-\Delta g(i)/kT] \qquad (IV.6)$$

où m_i est la masse de translation d'une goutte ayant i paires. Le tableau présenté ci-contre montre que les différences quantitatives entre les termes préexponentiels des deux expressions sont très importantes.

2) La deuxième question sur laquelle nous voulons insister a trait à l'utilisation correcte des fonctions de Gibbs, plus délicate dans ce problème que celle des fonctions de Helmholtz dont l'utilisation est donc recommandée.

Alors que les fonctions de Helmholtz F ne dépendent que d'un seul paramètre intensif (la température T) commun à toutes les parties du système, les fonctions de Gibbs G dépendent d'un autre paramètre intensif (la pression p) qui n'a pas cette propriété. Ce problème intervient à deux moments :

a) Pour l'étude de l'équilibre du système excitons-gouttes, les sous-systèmes sont constitués des X_i gouttes ayant i paires. Chacun de ces sous-systèmes, considéré comme gaz spécifique, a une pression partielle p_i qui n'est pas la pression totale p.

b) Pour l'étude de l'état d'équilibre d'une goutte avec la vapeur qui l'entoure, nous savons d'après la loi de Laplace que la pression p_l du liquide est plus grande que la pression p_v de la vapeur :

$$p_l - p_v = 2\sigma/r \qquad \text{(IV.7)}$$

(σ énergie de surface, r rayon de la goutte).

Pour ces raisons, la fonction G ne peut pas être décomposée sans précautions en une somme de fonctions de Gibbs calculées sur différents sous-systèmes. Par contre, il n'y a pas ce problème pour la fonction F, puisque le seul paramètre intensif dont elle dépend est bien commun à toutes les parties du système.

Dans les expériences habituelles pour étudier la condensation d'une vapeur, la pression peut être maintenue constante à l'aide d'un piston. Il était donc plus naturel d'utiliser les fonctions de Gibbs avec donc le risque d'erreurs que nous venons de mentionner. Par contre, dans une expérience de condensation d'excitons réalisée idéalement en excitant l'échantillon de manière homogène, c'est le volume V qui est constant. Cela nous donne une raison supplémentaire d'utiliser les fonctions de Helmholtz, mais le résultat obtenu par les deux méthodes doit être le même si les potentiels thermodyna-

miques sont utilisés correctement.

Nous présentons en parallèle les deux méthodes. La distribution à l'équilibre X_i est obtenue en minimisant le potentiel approprié, F ou G, compte tenu des contraintes du système :

a) La température T est constante

Les excitons et les gouttes se thermalisent rapidement par collision avec le réseau et on peut considérer que l'échauffement du système dû à la chaleur latente de condensation (une énergie égale à Φ par paire condensée) est négligeable dans le domaine de température considéré (au-dessus de 1°K).

b) Puisque la durée de vie est infinie, le nombre total N de paires électron-trou est constant. Nous avons la relation de conservation :

$$N = \sum_i i\, X_i \qquad \text{(IV.8)}$$

N est à distinguer d'une autre quantité, le nombre total de gouttes et d'excitons :

$$M = \sum_i X_i \qquad \text{(IV.9)}$$

qui évidemment n'est pas constante.

c) Le volume V est constant (utilisation de F) ou bien la pression totale p est constante (utilisation de G).

La fonction F peut être décomposée comme une somme de fonctions calculées indépendamment sur chaque sous-système formé des X_i gouttes ayant i paires :

$$F(T,V,\ldots X_i,\ldots) = \sum_i F_i(T,V,X_i) \qquad \text{(IV.10)}$$

Une décomposition analogue pour G donnerait :

$$G(T,p,\ldots X_i,\ldots) = \sum_i G_i(T,p,X_i) \qquad \text{(IV.11)}$$

$$\sum_i \mu_i(T,p)\, X_i \ ,$$

ce qui est faux (μ_i est le potentiel chimique d'une goutte ayant i paires, calculé à la pression p et à la température T).

La sommation correcte fait intervenir le potentiel chimique calculé non pas à la pression totale p mais à la pression partielle p_i :

$$G(T,p,\ldots X_i,\ldots) = \sum_i \mu_i(T,p_i)\, X_i \quad . \qquad (IV.12)$$

Le potentiel $\mu_i(T,p_i)$ est beaucoup plus petit que $\mu_i(T,p)$ si X_i est petit dans M. Le potentiel $\mu_i(T,p)$ est relié aux propriétés d'une goutte (énergie cinétique, potentielle, de surface) alors que dans $\mu_i(T,p_i)$ intervient aussi l'entropie de mélange et ce potentiel peut donc être arbitrairement diminué en réduisant X_i.

La recherche du minimum de F par rapport aux X_i, compte tenu de la relation de conservation de N, fait intervenir un multiplicateur de Lagrange, noté λ :

$$\frac{\partial}{\partial X_i}(F_i - \lambda N) = 0 \quad \text{pour tout i} \; . \qquad (IV.13)$$

Nous retrouvons le potentiel chimique $\mu_i = \partial F_i / \partial X_i |_{T,V}$. L'expression (IV.8) donnant N permet d'identifier le multiplicateur $\lambda = \mu_1$. La condition d'équilibre s'écrit :

$$\mu_i(T,p_i) = i\, \mu_1(T,p_1) \quad \text{pour tout i} \; . \qquad (IV.14)$$

Nous avons explicité à quelle pression il faut calculer μ_1 et μ_i. Il est évident que l'utilisation de l'expression correcte de G conduit au même résultat. Il résulte de (IV.14) qu'une taille de goutte énergétiquement défavorable aura une pression partielle faible à l'équilibre.

Comme $F_i = -kT \,\mathrm{Log}\, Z_i$ (Z_i fonction de partition des X_i gouttes à i paires) et que

$$Z_i = \zeta_i^{X_i} / X_i ! \qquad (IV.15)$$

avec ζ_i fonction de partition d'une goutte à i paires (cette relation tient compte de l'indiscernabilité de X_i gouttes identiques). Nous obtenons :

$$\mu_i = -kT \,\mathrm{Log}(X_i/\zeta_i) \; . \qquad (IV.16)$$

La condition d'équilibre peut alors se réécrire sur une forme connue sous le nom de loi d'action de masse :

$$X_i/(X_1)^i = \zeta_i/(\zeta_1)^i \qquad \text{(IV.17)}$$

qui est donc bien vérifiée.

La poursuite du calcul consiste donc en l'évaluation des fonctions de partition ζ_i. Pour une goutte macroscopique, nous pouvons facilement séparer la contribution de degrés de liberté de translation et celle du mouvement interne autour du centre de masse :

$$\zeta_i = \zeta_i^{trans}\, Q_{in}(i) \qquad \text{(IV.18)}$$

avec

$$\zeta_i^{trans} = V\,(2\pi m_i kT/h^2)^{3/2} \qquad \text{(IV.19)}$$

où m_i est la masse de translation d'une goutte ayant i paires (m_i = im pour une goutte macroscopique).

Avec (IV.18), (IV.16) et (IV.15) nous pouvons calculer F_i et la pression partielle p_i :

$$p_i = -\partial F_i/\partial V = kT\,(X_i/V) \quad . \qquad \text{(IV.20)}$$

Nous retrouvons la loi des gaz parfaits puisque l'expression (IV.18) néglige toute interaction entre les divers éléments du système, ce qui peut sembler paradoxal puisque les excitons peuvent se condenser en une phase liquide. Les effets de l'interaction sont contenus dans les paramètres du liquide et nous supposerons que les différentes phases sont suffisamment diluées pour que les corrections à la relation (IV.20) (les coefficients du viriel) soient négligeables.

Avec (IV.16) et (IV.20) nous pouvons calculer $\mu_i(T,p_i)$:

$$\mu_i(T,p_i) = kT\,\mathrm{Log}[(p_i/kT)(2\pi m_i kT/h^2)^{-3/2} Q_{in}(i)^{-1}] \quad . \qquad \text{(IV.21)}$$

Notons que la pression totale vaut

$$p = -\partial F/\partial V = \sum_i p_i = (kT/V) \sum_i X_i = (kT/V)\, M \quad , \qquad \text{(IV.22)}$$

ce qui permet de relier $\mu_i(T,p)$ à $\mu_i(T,p_i)$:

$$\mu_i(T,p) = \mu_i(T,p_i) + kT\,\mathrm{Log}(M/X_i) \quad . \qquad \text{(IV.23)}$$

La loi d'action de masse (IV.17) peut alors s'écrire :

$$X_i = M \exp\,[-(\mu_i(T,p) - i\mu_1(T,p_1))/kT] \quad . \qquad \text{(IV.24)}$$

Nous avons écrit cette relation car elle est très dangereuse. En considérant que le nombre de gouttes est faible devant le nombre d'excitons, donc que $M \simeq X_1$ (ce qui n'est vrai à l'équilibre qu'à des taux de sursaturation très faibles et très inférieurs au taux critique auquel la condensation aura lieu) et en n'étant pas trop regardant sur les pressions (en considérant que l'effet de la translation des gouttes est négligeable), on pourrait être tenté d'écrire (IV.24) sous la forme (IV.5). Mais il s'en faut de beaucoup pour que ceci soit vrai. C'est pourtant ce qui est souvent fait.

En écrivant

$$\tilde{\mu}_i(T,p_{l,i}) = kT \, \mathrm{Log}[Q_{in}^{-1}(i)] \qquad \text{(IV.25)}$$

où $p_{l,i}$ est la pression du liquide d'une goutte ayant i paires.

Nous pouvons écrire à l'aide de (IV.21) et (IV.23) :

$$\mu_i(T,p) = kT \, \mathrm{Log}[(M/V)(2\pi m_i kT/h^2)^{-3/2}] + \tilde{\mu}_i(T,p_{l,i}). \qquad \text{(IV.26)}$$

Cette expression sépare explicitement dans le potentiel chimique la contribution de degrés de libertés de translation (qui contribuent à la pression du système en tant que mélange de gaz) et celle de l'état interne du liquide qui est à une certaine pression p_l du liquide en tant que fluide.

En introduisant (IV.26) dans (IV.24) le dangereux coefficient M disparaît :

$$X_i = V(2\pi m_i kT/h^2)^{3/2} \exp[-(\tilde{\mu}_i(T,p_{l,i}) - i\mu_1(T,p_1))/kT] \; . \qquad \text{(IV.27)}$$

On a vu comme il est facile d'aboutir à (IV.5) plutôt qu'à cette expression. Nous ferons dans la suite V = 1, ce qui revient à considérer X_i non plus comme un nombre mais comme une concentration.

La quantité $\tilde{\mu}(T,p_{l,i})$ se calcule à l'aide d'un modèle de goutte liquide. Pour une goutte macroscopique on obtient le résultat suivant [46] :

$$\tilde{\mu}_i(T,p_{l,i}) = i \, \mu_l(T,p_l) + \sigma A_i \qquad \text{(IV.28)}$$

où μ_l est le potentiel chimique d'une paire dans une goutte infinie en équilibre avec la vapeur (pour une telle goutte, $\mu_l = \mu_v$).

Le potentiel à pression nulle est donné par la relation (IV.1). La relation de Gibbs-Duhem permet de calculer la variation du potentiel chimique d'une paire condensée avec la pression. La correction est négligeable par rapport au terme de surface σA_i pour les pressions du gaz d'excitons que nous avons à considérer, sauf pour les petits embryons pour lesquels les paramètres macroscopiques ne sont de toute façon pas valables.

Le numérateur de l'argument de l'exponentielle de l'expression (IV.27) s'identifie, compte tenu de (IV.28) et de ces remarques, avec $\Delta g(i)$, la variation de l'énergie libre de i paires à l'état de gouttes et de ces mêmes i paires à l'état de vapeur (nous sortons de $\Delta g(i)$ la dégénérescence g_i des états électroniques de X_i) :

$$X_i = g_i (2\pi m_i kT/h^2)^{3/2} \exp[-\Delta g(i)/kT)] \qquad (IV.29)$$

avec

$$\Delta g(i) = -i\Phi + \sigma A_i - i\mu_1(T,p_1) \ . \qquad (IV.30)$$

La relation de Gibbs-Duhem ($SdT-Vdp+Nd\mu = 0$) appliquée à la vapeur, considérée comme un gaz parfait, le long d'un isotherme permet d'écrire :

$$\mu_1(T,p_1) = \mu_1(T,p_\infty) + kT \text{ Log } S \qquad (IV.31)$$

où

$$S = p_1/p_\infty \qquad (IV.32)$$

est le taux de saturation de la vapeur, mesuré par rapport à la pression de vapeur saturante p_∞. Or par définition de cette pression :

$$\mu_1(T,p_\infty) = -\Phi \ . \qquad (IV.33)$$

Donc (IV.30) peut s'écrire :

$$\Delta g(i) = \sigma A_i - i\ kT \text{ Log } S \ . \qquad (IV.34)$$

Nous obtenons l'expression finale :

$$X_i = g_i (2\pi m_i kT/h^2)^{3/2} S^i \exp(-\sigma A_i/kT) \qquad (IV.35)$$

qui permet de calculer facilement X_i en fonction de quantités connues.

Nous avons bien autant d'équations que d'inconnues. Les relations (IV.35) s'appliquent à partir de i = 2 et la relation (IV.8) qui fixe le nombre total de paires, détermine S et donc X_1.

La relation ci-dessus montre que :

a) Lorsque $S < 1$

Les concentrations X_i décroissement très rapidement : la vapeur n'est pas saturée et le nombre d'embryons qui peuvent exister à l'équilibre est très faible.

b) Lorsque $S > 1$

Les concentrations X_i décroissent très rapidement, passent par un minimum pour la taille i_c puis croissent très rapidement au-delà.

L'embryon ayant i_c paires est appelé embryon critique. Cette taille est facilement calculable à partir de (IV.35) en remarquant qu'au voisinage de i_c, $X_i = X_{i+1}$. Nous obtenons :

$$S = \exp\left[(2\sigma A_i/3ikT)-(3/2i)\right] \quad \text{pour } i = i_c \ . \quad \text{(IV.36)}$$

Le terme 3/2i provient de la translation, il est négligeable devant le terme dû à l'énergie de surface pour une goutte macroscopique. Négligeant ce terme, la relation précédente s'écrit (en fonction du rayon r plutôt que de i) :

$$S = \exp\left(2\sigma/rn_o kT\right) \ . \quad \text{(IV.37)}$$

C'est la loi de Thomson[68]. Plus le taux de sursaturation est élevé plus le rayon de l'embryon critique est faible.

Pour $S > 1$, la série X_i diverge et il n'est donc pas possible de vérifier la relation (IV.8) pour N fini. Le système tend à se condenser en une grosse goutte de liquide et la relation (IV.35) ne décrit pas l'état du système. Néanmoins cette relation sera très utile pour calculer le taux critique de sursaturation comme nous le montrerons au chapitre suivant.

Une quantité fondamentale pour ce calcul est la hauteur de la barrière $\Delta g(i)$ pour la taille critique i_c. La figure IV-1 présente $\Delta g(i)$ en fonction de i pour diverses valeurs de S. La figure IV-2 présente X_i en fonction de i pour ces

mêmes valeurs.

La valeur de $\Delta g(i)$ au maximum s'écrit très simplement

$$\Delta g(i)_{max} = \frac{1}{3} \sigma A_i \quad \text{pour } i = i_c \ . \qquad (IV.38)$$

C'est la loi de Gibbs.

La hauteur de la barrière peut s'écrire en fonction du taux de sursaturation, en utilisant la loi de Thomson (IV.37) :

$$\Delta g(i)_{max} = \frac{16}{3} [\pi\sigma^3/(n_o kT \mathrm{Log} S)^2] \ . \qquad (IV.39)$$

Cette relation met bien en évidence la grande influence de l'énergie de surface sur la hauteur de la barrière. Le problème est qu'à basse température, l'embryon critique comporte un petit nombre de paires. Il ne peut donc pas être traité comme une goutte macroscopique et l'énergie de surface a certainement une valeur différente. L'étude du seuil de nucléation à ces températures ne pourra donc pas permettre une mesure de σ.

IV.4. NUCLEATION HETEROGENE

Les gouttes liées à un centre de nucléation seront notées par X_i' où i est le nombre de paires de la goutte. La série commence par X_o' pour noter un centre inoccupé.

Si P est le nombre total de ces pièges, nous avons la relation :

$$P = \sum_i X_i' \quad (i = 0, 1, \ldots) \ . \qquad (IV.40)$$

Le nombre total de paires est donné par

$$N = X_1 + \sum_i i X_i' \quad (i = 1, 2, \ldots) \qquad (IV.41)$$

qui remplace (IV.8).

Chaque piège a une probabilité p(i) d'être occupé par une goutte ayant i paires. Cette probabilité est la même pour tous les pièges et la distribution à l'équilibre est donc

$$X_i' = P \, p(i) \qquad (IV.42)$$

si p(i) est calculé à l'équilibre. Comme $\sum_{i=0}^{\infty} p(i) = 1$,

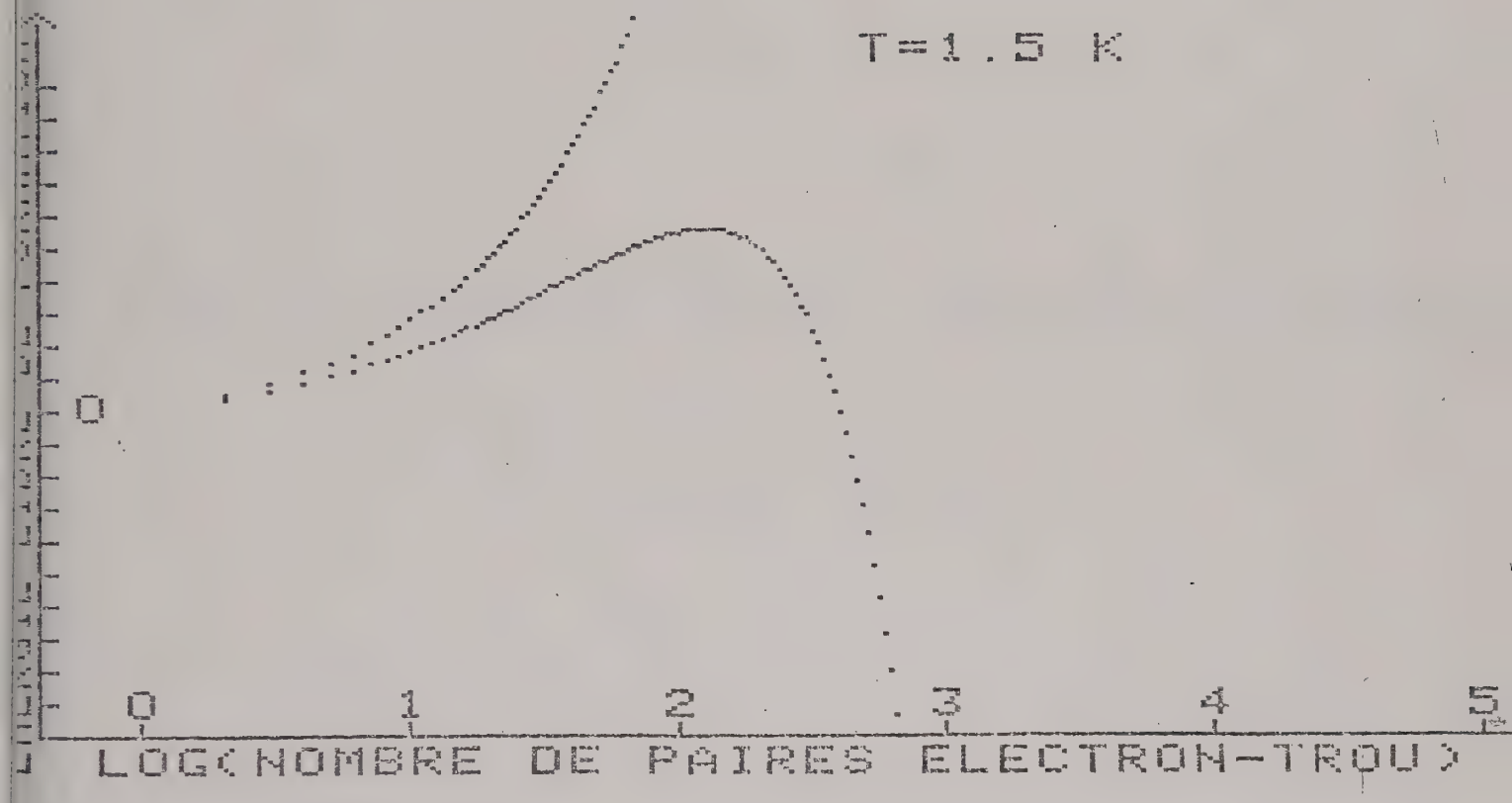


FIGURE IV-1 : Variation de l'énergie libre de formation d'un embryon en fonction du nombre de paires électron trou pour T =1,5 °K , S =0.9 (courbe du haut) et S =10 (courbe du bas).

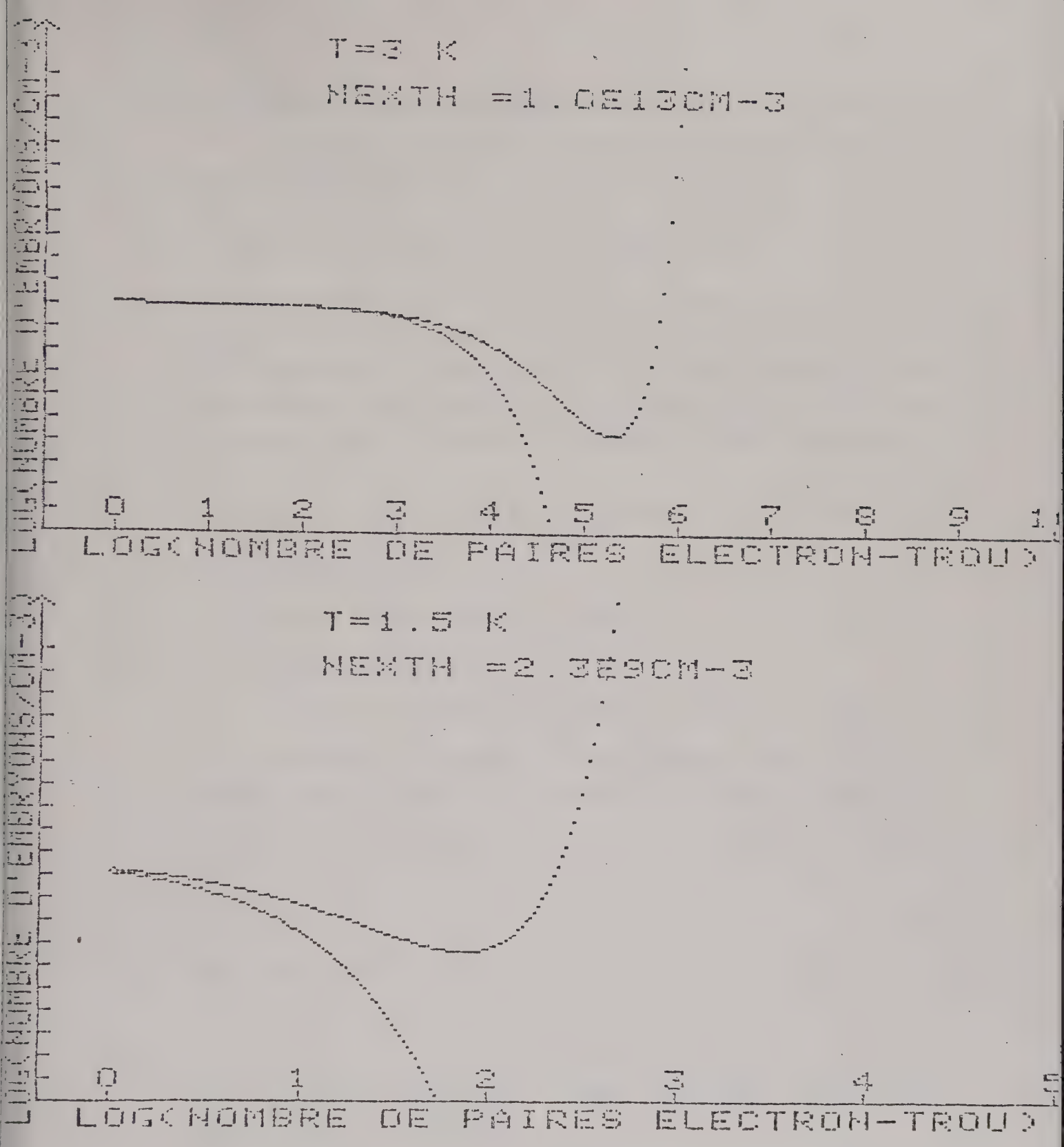


FIGURE IV-2 : Variations du nombre d'embryons X_i en fonction du nombre i de paires électron-trou pour deux taux de sursaturation. Pour T= 3 °K, S= 0,9 et S= 1,1(chaque graduation en ordonnées représente 600 ordres de grandeurs !).
Pour T= 1,5 °K, S=10 et S=15(dix ordres de grandeur par graduation).

la condition (IV.40) est automatiquement vérifiée par (IV.42).

La probabilité p(i) peut être calculée à l'aide de la grande somme de Gibbs :

$$\mathcal{Z}(\mu_1,T) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{s(i)} \exp\left[(i\mu_1 - \varepsilon_{s(i)})/kT\right] . \qquad (IV.43)$$

Les paramètres sont μ_1, le potentiel chimique de la vapeur (excitons libres) et la température T. La notation S(i) représente l'ensemble des états d'une goutte X_i', dont les énergies sont notées $\varepsilon_{s(i)}$. La sommation sur s(i) peut s'exprimer en fonction de f_i', énergie libre d'une goutte liée :

$$\mathcal{Z}(\mu_1,T) = \sum_i \exp\left[(i\mu_1 - f_i')/kT\right] \qquad (IV.44)$$

que l'on peut écrire :

$$\mathcal{Z}(\mu_1,T) = \sum_i \exp\left[-\Delta f'(i)/kT\right] . \qquad (IV.45)$$

Il en résulte que

$$p(i) = \exp[-\Delta f'(i)/kT]/\mathcal{Z}(\mu_1,T) . \qquad (IV.46)$$

L'énergie de liaison d'une goutte au piège est B_i (compté positivement). En supposant que cette énergie est la même dans l'état fondamental et pour les états excités qui ont une contribution significative pour le calcul de f_i', on peut écrire :

$$f_i' = f_i - B_i \qquad (IV.47)$$

où f_i est l'énergie libre d'une goutte libre. $\Delta f(i) = f_i - i\mu_1$ peut être assimilé à $\Delta g(i)$ calculé dans la partie précédente (relation (IV.34)), car la différence entre ces deux quantités est $p_1 V_i$ (p_1 pression de la vapeur, V_i volume de la goutte) et est donc négligeable devant les autres termes. Nous obtenons donc finalement :

$$X_i' = \frac{P}{\mathcal{Z}} \exp[-(\Delta g(i) - B_i)/kT] , \qquad (IV.48)$$

ce qui peut s'écrire aussi :

$$X_i' = \frac{P}{\mathcal{Z}} S^i \exp\left\{-[(\sigma A_i/kT) - (B_i/kT)]\right\} . \qquad (IV.49)$$

Ces deux relations doivent être comparées avec (IV.34) et (IV.35).

Pour une goutte macroscopique B_i est indépendant de i et devient en plus rapidement négligeable devant σA_i qui croît en $i^{2/3}$.

Le premier terme de $\mathcal{Z}$ calculé pour i = 0 vaut 1. Le coefficient $P/\mathcal{Z}$ est donc plus petit que P et doit être comparé avec $(2\pi m_i kT/h^2)^{3/2}$ obtenu dans le cas homogène.

Pour $S > 1$, nous avons comme dans le cas précédent un problème de convergence : la grande somme devient infinie. Sans le coefficient $P/\mathcal{Z}$, X_i' croît indéfiniment au-delà de l'embryon critique, dont la taille n'est pas affectée par B_i dès qu'elle dépasse quelques dizaines de paires.

Pour $S < 1$, la quantité $\Delta g(i)-B_i$ peut devenir négative : la somme des X_i' pour ces valeurs est de l'ordre de P (sinon c'est X_o' qui vaut ~P). Cette situation correspond aux multi-excitons liés qui peuvent être stables, même dans un gaz d'excitons sous-saturé.

La figure IV-3 donne $\Delta g(i)-B_i$ en fonction de i pour différentes valeurs du taux de sursaturation S et la figure IV-4 donne les distributions X_i' correspondantes (sans normalisation si $S > 1$).

Il faut remarquer que, du fait de l'existence des composés multiexcitoniques, la hauteur de la barrière que doit franchir un embryon n'est pas plus petite dans le cas hétérogène que dans le cas homogène.

IV.5. FORMALISME DE DE DONDER : AFFINITE CHIMIQUE ET VITESSE DE REACTION

Nous avons calculé la distribution à l'équilibre d'un système liquide-vapeur lorsque la durée de vie des particules est infinie. Un tel système est dit <u>fermé</u> : il y a échange d'énergie (chaleur) avec le réservoir mais il n'y a pas d'échange de matière. L'état d'équilibre est un état d'équilibre thermodynamique.

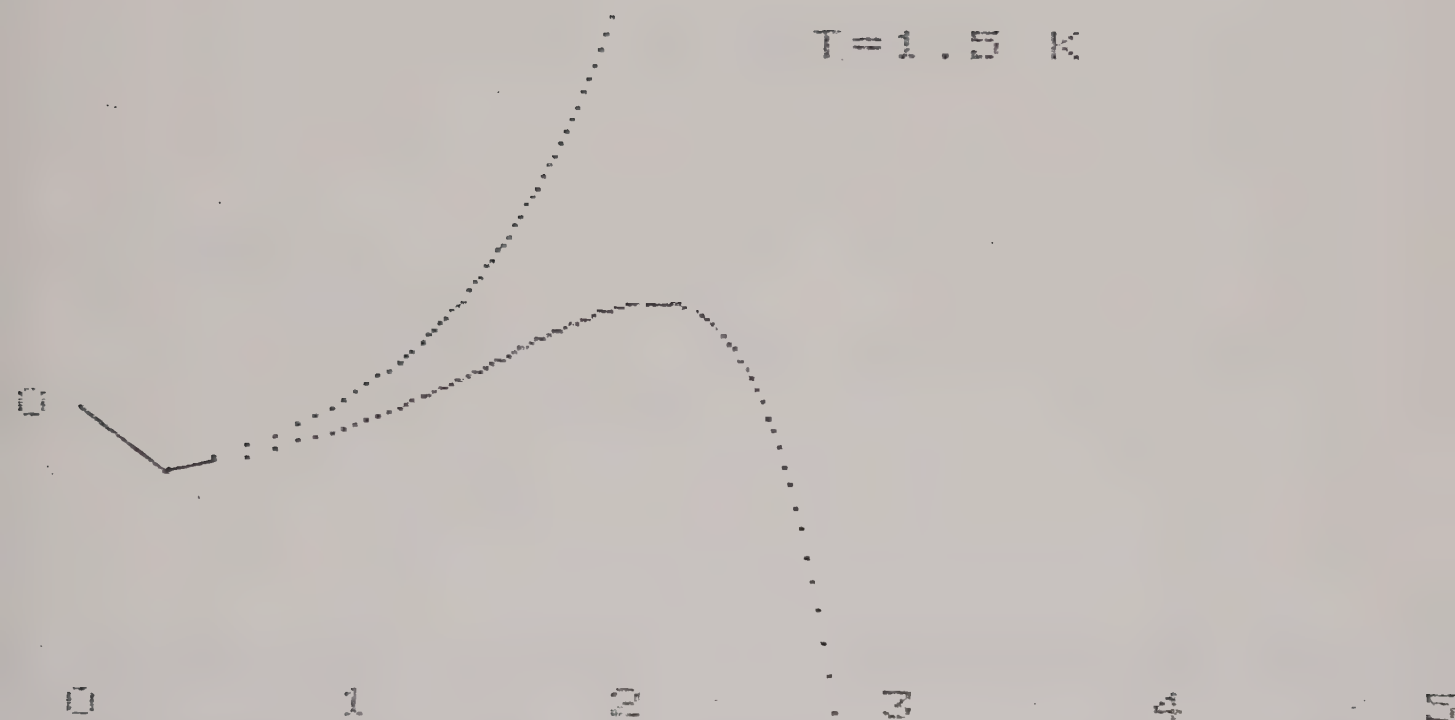


FIGURE IV-9 : Variation de l'énergie libre de formation d'un embryon lié par une énergie constante de 7 meV à un centre de nucléation pour T = 1,5 °K, S = 3,9 (courbe du haut) et S = 10 (courbe du bas).

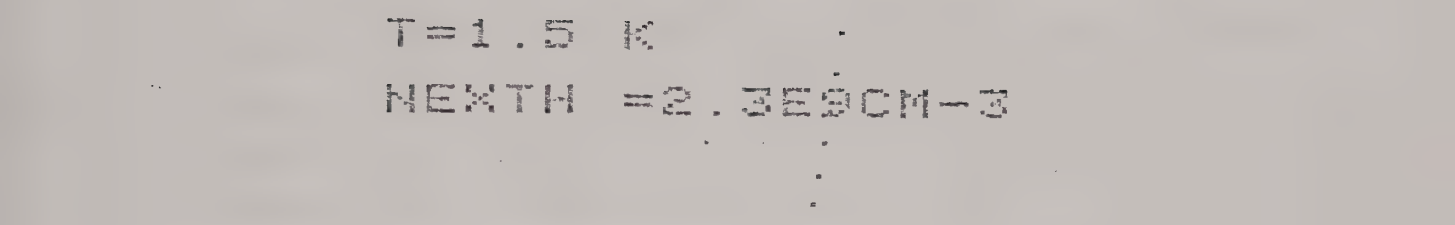


FIGURE IV-4 : Variation du nombre d'embryons liés N$_i$ en fonction du nombre i de paires électron-trou à l'équilibre à T =1,5 °K pour Δ =0,1 (courbe du bas) et Δ =0 (courbe du haut),l'énergie de liaison est égale à 7 meV et est indépendante de i.

Au contraire, lorsque la durée de vie a une valeur finie, le système est ouvert. Les paires qui se recombinent (liquide ou vapeur) sont remplacées par des paires dans la phase liquide. Il y a donc échange de matière avec le réservoir. Le schéma ci-contre illustre la différence entre les deux cas. L'état d'équilibre stationnaire ne sera pas un état d'équilibre thermodynamique et la distribution de taille va être modifiée.

Nous allons présenter les résultats obtenus précédemment dans un formalisme qui se prête bien au passage du cas d'un système fermé à celui d'un système ouvert. Ce formalisme, développé par De Donder [64], fait appel aux notions d'affinité chimique et de vitesse de réaction. De plus, il permet d'établir un lien avec l'approche cinétique du problème. Nous traitons donc à nouveau le cas de la nucléation homogène lorsque la durée de vie est infinie.

L'ensemble des excitons et des gouttes de différentes tailles est considéré comme un système physico-chimique, siège d'une infinité de réactions. Les collisions avec les excitons s'écrivent :

$$X_1 + X_1 \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X_2$$
$$\cdots\cdots \qquad\qquad (IV.50)$$
$$X_i + X_i \underset{k'_i}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} X_{i+1}$$

où les coefficients k_i et k'_i sont les constantes cinétiques de la $i^{ème}$ réaction.

Il existe d'autres réactions dans ce système, par exemple :

$$X_i + X_j \rightleftharpoons X_{i+j} \qquad (IV.51)$$

(collision d'une goutte de taille i avec une goutte de taille j). Cette réaction n'est pas indépendante de celles du système précédent, car elle peut être décomposée en une combinaison de ces réactions. L'état d'équilibre du système ne dépend que des réactions indépendantes données en (IV.50). Par contre,

la relaxation dynamique vers cet état peut être accélérée par des collisions du type (IV.51).

Considérons la $i^{ème}$ réaction. Nous définissons la vitesse w_i de cette réaction par :

$$w_i = (dX_{i+1}/dt)_i = -(dX_i/dt)_i = -(dX_1/dt)_i \qquad (IV.52)$$

où l'indice i indique que nous considérons la variation des X_i uniquement due à cette réaction (les symboles X_i représentent indifféremment l'espèce à i paires et le nombre moyen d'éléments de cette espèce).

La cinétique chimique donne l'expression de w_i :

$$w_i = k_i X_1 X_i - k_i' X_{i+1} \quad . \qquad (IV.53)$$

Les coefficients k_i et k_i' sont les constantes de la réaction. Ils peuvent être calculés à l'aide d'un modèle décrivant les processus de capture et de perte d'une paire par une goutte. Leur rapport doit être égal à la valeur imposée par l'étude thermodynamique de l'équilibre. Nous aborderons cette question plus loin. Le produit $k_i X_1$ représente le terme de condensation sur une goutte de taille i, k_i' le terme d'évaporation.

Nous allons auparavant introduire la notion d'affinité chimique. La variation d'entropie dS du système, du fait des réactions (IV.50), peut se décomposer en la somme de deux termes :

$$dS = d_e S + d_i S \qquad (IV.54)$$

où $d_e S$ représente le flux d'entropie dû aux échanges de chaleur avec le réservoir et $d_i S$ représente la production d'entropie à l'intérieur du système causée par les réactions irréversibles qui ont lieu. Nous appellerons P(S) le taux de production de cette entropie et nous écrivons [65] :

$$P(S) = d_i S/dt = \sum_j (\partial S/\partial X_j)_{T,V} (dX_j/dt)$$
$$= \sum_j (-\mu_j/T) (dX_j/dt) \qquad (IV.55)$$

en introduisant à nouveau le potentiel chimique μ_j de l'espèce X_j.

Les réaction (IV.50) peuvent s'écrire symboliquement :

$$\sum_j \nu_{ji} X_j = 0 \quad (i^{\text{ème}} \text{ réaction}) \qquad \text{(IV.56)}$$

où ν_{ji} vaut +1 si X_j figure dans le membre de droite de la réaction i, -1 si X_j figure dans le membre de gauche, 0 si X_j ne figure pas dans la réaction correspondante.

Il est facile de constater que

$$dX_j/dt = \sum_i \nu_{ji} w_i \qquad \text{(IV.57)}$$

en introduisant les vitesses de réactions w_i.

On obtient donc pour la production d'entropie :

$$P(S) = \sum_j (-\mu_j/T) \left(\sum_i \nu_{ji} w_i\right)$$

$$= \sum_i \left[-\sum_j (\mu_j/T)\ \nu_{ji}\right] w_i \quad . \qquad \text{(IV.58)}$$

Nous noterons :

$$P(S) = \sum_i (A_i/T)\ w_i \qquad \text{(IV.58)}$$

où

$$A_i = -\sum_j \mu_j\ \nu_{ji} \qquad \text{(IV.59)}$$

est appelée affinité chimique de la réaction i qui vaut ici :

$$A_i = -(\mu_{i+1} - \mu_i - \mu_1) \quad . \qquad \text{(IV.60)}$$

La production d'entropie est donc tout simplement la somme pour chaque réaction du système du produit de l'affinité de la réaction (divisée par T) et de la vitesse de la réaction.

A l'équilibre thermodynamique, nous savons que :

a) Les potentiels chimiques vérifient la relation (IV.14). Nous déduisons de (IV.60) que toutes les affinités sont nulles :

$$A_i = 0 \quad . \qquad \text{(IV.61)}$$

b) Les vitesses de réactions sont nulles :

$$w_i = 0 \quad . \qquad \text{(IV.62)}$$

Nous en déduisons donc que la production d'entropie P(S) donnée par (IV.58) est nulle. Hors équilibre, elle est positive d'après le second principe de la thermodynamique.

Nous pouvons calculer les affinités à l'aide de (IV.16) :

$$A_i = kT \, \mathrm{Log}[(\zeta_{i+1}/\zeta_1\zeta_i)(X_1X_i/X_{i+1})] \; . \qquad (IV.63)$$

La condition $A_i = 0$ n'est autre que la loi d'action de masse :

$$X_{i+1}/X_1X_i = \zeta_{i+1}/\zeta_1\zeta_i \; . \qquad (IV.64)$$

D'après la définition de w_i nous obtenons :

$$k_i/k'_i = \zeta_{i+1}/\zeta_1\zeta_i \qquad (IV.65)$$

qui est donc la condition que doivent vérifier les constantes de la réaction calculées dans un modèle cinétique.

En utilisant (IV.17) et (IV.23) nous obtenons :

$$k_iX_1/k'_i = [(i+1)/i]^{3/2} \exp\{-[\Delta g(i+1)-\Delta g(i)]/kT\} \qquad (IV.66)$$

où le premier facteur provient de la translation. Pour une goutte macroscopique :

$$k_iX_1/k'_i = S \exp\{-[(2\sigma A_i/3ikT)-(3/2i)]\} \; . \qquad (IV.67)$$

La comparaison de cette expression avec (IV.36) montre que pour l'embryon critique :

$$k_iX_1 = k'_i \; . \qquad (IV.68)$$

L'embryon critique est donc en équilibre avec la vapeur. Il est facile de voir en examinant (IV.67) que cet équilibre est instable : un embryon plus petit a tendance à décroître, un embryon plus grand à croître.

A partir des relations (IV.53) calculées à l'équilibre nous pouvons écrire :

$$X_i = X_1 \prod_{j=1}^{i-1} (k_jX_1/k'_j) \; . \qquad (IV.69)$$

Chaque rapport du produit de cette expression est donné par (IV.67). Il est tentant mais faux de conclure que, puisque l'effet de la translation est négligeable sur chaque rapport, il est négligeable sur le produit : ou bien i est petit et le terme 3/2i n'est pas négligeable par rapport au terme provenant de l'énergie de surface ou bien i est grand et il y a un grand nombre de produits dans (IV.69) qui font que,

comme le montre (IV.29), l'effet de la translation n'est pas négligeable dans (IV.69). C'est pourtant cette approximation qui a été faite par Frenkel [66] et d'autres ensuite.

Si nous sortons des constantes k_j et k'_j l'effet de la translation nous obtenons pour X_i :

$$X_i = g_i(2\pi m_i kT/h^2)^{3/2}\, e^{\mu_1/kT} \prod_{j=1}^{i-1} (k_j X_1/k'_j) \qquad \text{(IV.70)}$$

où k_j et k'_j sont calculés pour une goutte immobile. Nous avons utilisé le fait que

$$\mu_1 = kT\, \mathrm{Log}[X_1/g_1(2\pi m_1 kT/h^2)^{3/2}] \quad . \qquad \text{(IV.71)}$$

Les relations (IV.70) et (IV.39) nous permettent d'obtenir l'expression de $\Delta g(i)$:

$$\Delta g(i) = -\mu_1 + kT \sum_{j=1}^{i-1} \mathrm{Log}(k'_j/k_j X_1) \quad . \qquad \text{(IV.72)}$$

Le potentiel chimique de la vapeur est négatif (le zéro d'énergie a été choisi à l'état fondamental de l'exciton). Jusqu'à la taille de l'embryon critique, l'argument du logarithme est plus grand que 1 (taux d'évaporation plus grand que le taux de condensation), au-delà il devient inférieur à 1. La relation (IV.72) permet donc de vérifier facilement que $\Delta g(i)$ est maximum pour l'embryon critique. Ce maximum correspond à une valeur positive de $\Delta g(i)$: il y a donc bien une barrière de potentiel à franchir pour former une goutte.

L'approche cinétique du problème est beaucoup plus simple et rapide à priori. Mais l'étude thermodynamique permet d'obtenir la relation que doivent vérifier les constantes de réactions k_i et k'_i et de mieux contrôler les erreurs possibles :

1) L'effet de la translation est certes négligeable sur la loi d'équilibre de l'embryon critique (relation (IV.36)) sauf pour les petites tailles (fort taux de sursaturation). Mais l'effet de la translation est importante sur la distribution à l'équilibre X_i et donc, comme nous le verrons, sur la valeur du taux critique de sursaturation à la condensation.

2) Il pourrait être tentant d'écrire (IV.69) sous la forme de Boltzmann (IV.5), ce que nous avons vu être erroné.

Cas de la nucléation hétérogène

Dans ce cas, les réactions s'écrivent :

$$\begin{aligned}
&X_1 + X'_o \underset{k'_o}{\overset{k_o}{\rightleftharpoons}} X'_1 \\
&X_1 + X'_1 \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X'_2 \\
&\cdots \\
&X_1 + X'_i \underset{k'_i}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} X'_{i+1}
\end{aligned} \qquad \text{(IV.73)}$$

Ce système est à comparer aux réactions (IV.50). Il y a une réaction de plus (constantes k_o, k'_o), puisque le point de départ est un centre de nucléation inoccupé.

Nous obtenons donc à l'équilibre :

$$X'_i = X'_o \prod_{j=0}^{i-1} (k_j X_1 / k'_j) \qquad \text{(IV.74)}$$

avec

$$k_i X_1 / k'_i = S \exp\{-[(2\sigma A_i/3i)-(B_{i+1}-B_i)]/kT\} \ . \qquad \text{(IV.75)}$$

Les relations sont à comparer avec (IV.67) et (IV.69). Au-delà de quelques dizaines de paires, $B_{i+1} = B_i$ et les constantes de réaction sont les mêmes dans le cas homogène et dans le cas hétérogène.

De façon analogue à ce que nous avons fait dans le cas homogène, nous préférons isoler dans (IV.74) le terme dû à la liaison au centre de nucléation et calculer les constantes k_i et k'_i pour une goutte libre. Nous obtenons :

$$X'_i = X'_o \exp\,[-(\Delta g(i)-B_i)/kT] \qquad \text{(IV.76)}$$

avec

$$\Delta g(i) = kT \sum_{j=0}^{i-1} \mathrm{Log}\,(k'_j/k_j X_1) \qquad \text{(IV.77)}$$

qui est en fait bien l'expression (IV.72), puisque, une fois isolée l'énergie de liaison, X_1' s'identifie avec X_1 et donc :

$$\exp(\mu_1/kT) = k_o X_1/k_o' \quad , \qquad \text{(IV.78)}$$

ce que nous pourrons facilement vérifier lorsque nous avons calculé les constantes de réaction.

L'utilisation de la relation de conservation du nombre de pièges (IV.40) permet d'obtenir :

$$X_o' = P/\mathcal{Z} \qquad \text{(IV.79)}$$

et de retrouver (IV.48).

La comparaison de (IV.76) avec le cas homogène montre que l'équivalent de la densité d'état $g_i(2\pi m_i kT/h^2)^{3/2}$ est le nombre de centres inoccupés X_o'. Il est bien évident que ce second facteur est beaucoup plus petit que le premier.

Nous pouvons enfin remarquer que $\Delta g(i)$ s'exprime dans le traitement thermodynamique uniquement en fonction de grandeurs calculées à la taille i (relation (IV.34)), alors que dans le traitement cinétique toutes les constante des i premières réactions interviennent. Nous obtenons la sommation :

$$\prod_{j=0}^{i-1} (k_j X_1/k_j') = S^i \exp(-\sigma A_i/kT) \qquad \text{(IV.80)}$$

qui permettra de beaucoup simplifier les applications numériques de la théorie du chapitre suivant.

Calcul des constante de réaction

Nous considérons tout d'abord les gouttes immobiles. Le taux de condensation $k_i X_1$ peut s'écrire :

$$k_i X_1 = \sigma_{eff}\, v_{ex}\, n_{ex} \quad , \qquad \text{(IV.81)}$$

n_{ex} est la densité du gaz d'excitons (égale à X_1),
v_{ex} est la vitesse thermique des excitons :

$$v_{ex} = (8kT/\pi m_{ex})^{1/2} \quad , \qquad \text{(IV.82)}$$

σ_{eff} est une section efficace qui peut s'écrire :

$$\sigma_{eff} = \pi r^2 s \qquad \text{(IV.83)}$$

où r est le rayon de la goutte ayant i paires et s est appelé coefficient de collage.

Ce coefficient est en général faible dans le cas des réactions chimiques : peu de collisions donnent lieu à une réaction. Par contre, dans le cas des gouttes dans le Germanium[20], il semble être voisin de 1. Dans le Silicium[58], il vaut plutôt 0,05.

Le taux d'évaporation k_i' peut être calculé à l'aide de la loi de Dushmann-Richardson [67] d'émission thermoionique.

$$k_i' = \sigma_{eff} A T^2 \exp(-\Phi_s/kT) , \qquad (IV.84)$$

Φ_s est le travail de sortie d'une paire de la goutte :

$$\Phi_s = \Phi - (2\sigma/rn_o) , \qquad (IV.85)$$

A est la constante de Dushmann-Richarson :

$$A = 8\pi g m k^2/h^3 . \qquad (IV.86)$$

La sursaturation est mesurée par rapport à la pression de vapeur saturante (voir (IV.33)). En terme de densité d'excitons, $S = n_{ex}/n_{ex}^{th}$ avec

$$n_{ex}^{th} = g_{ex}(2\pi m_{ex} kT/h^2)^{3/2} \exp(-\Phi/kT) . \qquad (IV.87)$$

Pour que ces constantes de réaction vérifient le rapport imposé par la thermodynamique (relation (IV.67) sans le terme 3/2i), si nous décidons d'avoir la même section efficace dans (IV.81) et (IV.84), nous obtenons les conditions :

$$\begin{aligned} g &= g_{ex} \\ m &= m_{ex} \end{aligned} \qquad (IV.88)$$

où g et m interviennent dans l'expression de la constante de Richardson (IV.86). Les paires électron-trou dans la goutte n'ont pas ces valeurs pour la masse de translation et la dégénérescence de l'état fondamental, mais nous pouvons décider de faire ce choix et de laisser tous les problèmes dans la valeur du coefficient de sollage s. Notons qu'il n'est pas exclu que ce coefficient dépende de r pour les petits embryons, voire de T. Le traitement microscopique de l'émission thermique des paires électron-trou de la goutte est un problème extrêmement compliqué.

Le taux de condensation (IV.81) peut s'écrire (à l'aide de (IV.67) et de l'expression du taux d'évaporation) :

$$k_i X_1 = \sigma_{eff} A T^2 S \exp(-\Phi/kT) \quad . \qquad (IV.89)$$

Cette expression permet avec (IV.84) de retrouver facilement (IV.80).

Lorsque la goutte est libre de bouger, le rapport des constantes de réactions est légèrement modifié (relation (IV.67)) et on peut se demander si la modification intervient dans l'évaporation ou dans la condensation. La correction cherchée est $\exp(3/2i)$.

On peut montrer que le taux de collision avec la vapeur d'une goutte en mouvement est augmenté d'un facteur $\exp(1/2i^2)$ plus petit que la correction cherchée. Nous attribuons donc l'effet à l'évaporation plutôt qu'à la condensation. D'ailleurs, la relation (IV.36) conduit à trouver que le travail de sortie d'une paire est augmenté par la translation

$$\Phi_S = \Phi - (2\sigma A_i/3i) + (3kT/2i) \quad , \qquad (IV.90)$$

donc, le taux d'évaporation diminue et la sursaturation nécessaire pour avoir équilibre avec un embryon critique de taille donnée diminue également.

IV.6. DUREE DE VIE FINIE : THERMODYNAMIQUE HORS EQUILIBRE

Nous examinons tout d'abord le cas de la nucléation homogène. Les résultats s'appliqueront ensuite très facilement à la nucléation hétérogène.

Le système est soumis aux mêmes réactions (IV.50) mais la recombinaison (radiative et non-radiative) donne des réactions supplémentaires entre les espèces X_i :

$$X_i \xrightarrow{i/\tau_i} X_{i-1} = \left(\begin{matrix}\text{résultat de la} \\ \text{recombinaison}\end{matrix}\right)_i \quad , \qquad (IV.91)$$

τ_i est la durée de vie totale d'une paire d'une goutte X_i (ou d'un exciton pour i = 1). La constante de la réaction est i/τ_i, car

$$(dX_i/dt)_{rec} = -(iX_i/\tau_i) \quad . \qquad (IV.92)$$

A l'état d'équilibre stationnaire, le nombre total de paires qui se recombinent est égal au taux de génération G :

$$G = \sum_i (iX_i/\tau_i) \quad . \qquad (IV.93)$$

Hors équilibre, si τ_i varie avec i, cette relation peut n'être pas vérifiée instantanément, mais les écarts ne peuvent ni durer longtemps ni être importants. Par contre, si $\tau_i = \tau$ indépendant de i, (IV.93) est toujours vérifiée et est en fait équivalente à (IV.8) avec

$$N = G\tau \quad . \qquad (IV.94)$$

Dans ce cas, le nombre de paires électron-trou du système est toujours constant.

Le système est ouvert : il y a échange de matière avec le réservoir. Des paires électron-trou se recombinent au taux donné par (IV.92) et sont remplacées par des paires dans la phase vapeur avec le taux G.

Lorsque τ est constant, (IV.94) est vérifiée à tout instant. Le résultat de la recombinaison due à la réaction (IV.91) est remplacée <u>instantanément</u> par un nombre équivalent d'excitons. Nous pouvons écrire symboliquement :

$$\left(\begin{matrix}\text{résultat de la}\\ \text{recombinaison}\end{matrix}\right)_i \xrightarrow{1} X_1 \quad . \qquad (IV.95)$$

Les réactions (IV.91) et (IV.95) sont donc équivalentes à

$$X_i \xrightarrow{i/\tau} X_{i-1} + X_1 \quad . \qquad (IV.96)$$

Le couple de réactions :

$$\begin{aligned} X_i + X_1 &\underset{k_i}{\overset{k_i}{\rightleftarrows}} X_{i+1} \\ X_i + X_1 &\xleftarrow{(i+1)/\tau} X_{i+1} \end{aligned} \qquad (IV.97)$$

est équivalent à la réaction unique

$$X_i + X_1 \underset{k''_i}{\overset{k_i}{\rightleftarrows}} X_{i+1} \qquad (IV.98)$$

avec

$$k''_i = k'_i + (i+1)/\tau \quad . \qquad (IV.99)$$

Le système ouvert, siège des réactions (IV.50) et (IV.91), est donc équivalent à un système fermé (pas d'échange de matière avec le réservoir), siège des réactions (IV.98). L'état d'équilibre de ce système fermé est un état d'équilibre thermodynamique qui correspond à un état d'équilibre stationnaire du système ouvert équivalent.

Nous savons que la condition d'équilibre thermodynamique d'un système fermé s'exprime dans le formalisme de De Donder par le fait que toutes les affinités chimiques sont nulles et que toutes les vitesses de réaction sont nulles. Nous avons donc simultanément :

$$A'_i = 0 \quad , \quad w'_i = 0 \quad \text{pour tout } i. \tag{IV.100}$$

Les expressions de ces affinités et de ces vitesses s'obtiennent à partir de (IV.53), (IV.63) et (IV.65) en remplaçant k'_i par k''_i. Cet état d'équilibre thermodynamique correspond à un état d'équilibre stationnaire du système ouvert, siège des réactions (IV.50) et des processus de recombinaison (IV.91).

Pour ce système, les affinités ne sont pas nulles et leur valeur s'obtient facilement en utilisant (IV.63) et (IV.99) :

$$A_i = kT \, \mathrm{Log}\{1+[(i+1)/\tau k'_i]\} \tag{IV.101}$$

et la loi d'action de masse devient donc :

$$X_{i+1}/X_1 X_i = (\zeta_{i+1}/\zeta_1 \zeta_i)\{1+[(i+1)/\tau k'_i]\}^{-1} . \tag{IV.102}$$

Pour les vitesses de réactions, (IV.53) est appliquée à (IV.98) et (IV.100), nous obtenons :

$$w_i = [(i+1)/\tau] \, X_{i+1} . \tag{IV.103}$$

La relation (IV.93) montre que le taux de génération G est la somme des vitesses de réaction w_i (en ajoutant $w_o = X_1/\tau_1$).

L'effet de la recombinaison est donc de maintenir les affinités chimiques et les vitesses des réactions (IV.50) à une valeur non nulle, fixée indépendamment pour chaque réaction. La constante de la loi d'action de masse est modifiée mais l'expression formelle de cette loi reste identique.

Le cas habituellement traité pour illustrer l'intérêt du formalisme de De Donder consiste à considérer un nombre fini de réactions du type (IV.50) et à fixer arbitrairement la concentration des produits de départ et d'arrivée de la chaîne [65]. Il est facile de montrer que c'est la somme des affinités qui est maintenue constante. Nous verrons au chapitre suivant que ce type de conditions aux limites permet de calculer le flux de nucléation d'une vapeur à durée de vie infinie.

Le résultat (IV.103) pourrait être très facilement obtenu directement en écrivant les équations cinétiques du système excitons-gouttes. Il est facile de voir que les relations (IV.102) et (IV.103) restent vraies à l'équilibre stationnaire même lorsque la durée de vie dépend de i.

L'intérêt de l'approche présentée ici est à notre avis de permettre d'introduire successivement les effets des différentes quantités (durée de vie, translation ou non, etc.) en contrôlant correctement les relations auxquelles elles satisfont. L'approche cinétique ne permettait pas de traiter le cas des gouttes de plasma électron-trou ayant des degrés de liberté de translation. L'effort de conceptualisation permet de bien comprendre les relations trouvées et de ne pas effectuer les calculs avec des formules compliquées (comme c'est le cas avec les calculs cinétiques : il suffit de comparer pour le cas τ infini les relations (IV.69) et (IV.29)), qui entravent la vision physique des phénomènes.

Pour le système excitons-gouttes, la production d'entropie à l'équilibre stationnaire n'est donc pas nulle, comme le montre (IV.58) avec (IV.101) et (IV.103). Le système est siège de processus irréversibles qui transforment des excitons en paires condensées. Nous pouvons calculer la production d'entropie :

$$P(S) = k \sum_{i=2}^{\infty} \left[\frac{i}{\tau_i} \mathrm{Log}\left(1 + \frac{i}{\tau_i k'_{i-1}}\right)\right] X_i \qquad \text{(IV.104)}$$

(k est la constante de Boltzmann).

Cette production d'entropie a la valeur minimum possible compte tenu des contraintes imposées au système (les temps de recombinaison τ_i).

L'état d'équilibre d'un système fermé s'obtient en minimisant un potentiel thermodynamique (énergie libre de Gibbs ou de Helmholtz). Il est de peu d'intérêt de chercher à obtenir l'état d'équilibre du système ouvert étudié ici en cherchant à minimiser la production d'entropie dont on aurait établi une expression hors équilibre. Néanmoins, comme pour un système fermé, l'état d'équilibre est stable, unique (la facon la plus simple d'établir ceci est d'étudier le système d'équations cinétiques du système).

Nous sommes maintenant en mesure d'examiner les diverses conséquences de la durée de vie finie sur la loi d'équilibre entre les deux phases :

a) La loi d'action de masse corrigée (expression (IV.102)) montre que le terme correctif tend vers zéro lorsque i croît (k_i' est proportionnel à $(i+1)^{2/3}$). Il en résulte que X_i ne croît pas indéfiniment avec i même lorsque la vapeur est sursaturée. L'effet le plus important de la durée de vie finie est donc que la taille des gouttes reste finie.

L'expression (IV.67) donne le rapport du taux de condensation au taux d'évaporation en fonction de i lorsque la durée de vie est infinie. Ce rapport tend vers S. La distribution X_i diverge donc lorsque $S \gg 1$ et n'est donc pas normalisable dans ce cas.

Lorsque la durée de vie est finie, au taux d'évaporation s'ajoute le taux de recombinaison. L'expression (IV.67) doit être remplacée par

$$\frac{k_i X_1}{k_i''} = S \exp\left[-\left(\frac{2\sigma A_i}{3ikT}\right)\right] \frac{1}{1 + \frac{i+1}{\tau k_i'}} \quad . \qquad \text{(IV.105)}$$

Pour i petit, le terme correctif est de l'ordre de 1 et le rapport est donc inchangé (sauf aux plus basses températures où k_i' devient très petit). Par contre, lorsque i tend vers l'infini, le rapport (IV.105) tend vers zéro (k_i' est donné en (IV.84)). Les pertes(proportionnelles au volume) devien-

nent supérieures aux gains (proportionnels à la surface) et la croissance des gouttes de liquide est donc bien limitée.

De manière analogue à (IV.69), la distribution X_i peut s'exprimer comme un produit des rapports (IV.105) :

$$X_i = X_1 \prod_{j=1}^{i-1} (k_j X_1 / k''_j) \quad . \qquad \text{(IV.106)}$$

La distribution X_i est maintenant sommable et correspond donc à un état d'équilibre qui peut être effectivement atteint par le système.

b) Compte tenu de (IV.65), nous pouvons écrire la loi d'action de masse (IV.102) sous la forme :

$$\frac{X_{i+1}}{X_1 X_i} = \frac{k_i}{k'_i} \frac{1}{1 + \frac{i+1}{\tau k'_i}} \quad . \qquad \text{(IV.107)}$$

Cette relation montre que dans le calcul de la distribution à l'équilibre (IV.106), les constantes k_i et k'_i n'interviennent pas uniquement par leur rapport (contraitement à (IV.69)). Il en résulte que, lorsque la durée de vie est finie, la distribution à l'équilibre dépend de la section efficace σ_{eff} (ou du coefficient de collage s - voir la relation (IV.83)). Ce paramètre peut donc être mesuré par l'étude du système à l'équilibre contrairement au cas d'un équilibre thermodynamique.

Examinons à nouveau la relation (IV.106). Les extrêma de la distribution sont donc obtenus lorsque le rapport $k_j X_1 / k''_j$ passe par la valeur 1 : ces extrêma correspondent donc bien à l'équilibre individuel d'une goutte avec la vapeut qui l'entoure.

Lorsque la durée de vie est infinie, il n'y a pas de taille de goutte en équilibre lorsque la vapeur n'est pas saturée ($S < 1$). Lorsque la durée de vie est finie, pour qu'il y ait une taille de goutte macroscopique en équilibre stable, il faut que S dépasse une valeur minimum S^* qui, à basse température, peut devenir très supérieure à 1. La taille correspondante i^* est la plus petite taille d'une goutte en équilibre stable avec la vapeur à une température donnée.

Il existe en général une autre taille d'équilibre : l'embryon critique, en équilibre instable avec la vapeur. La taille de cet embryon est peu modifiée par la durée de vie finie. A cause de la translation, il est possible qu'il existe une taille d'équilibre stable pour de très petits embryons pour de faibles taux de sursaturation.

La loi d'équilibre entre une goutte et la vapeur peut s'exprimer comme une relation entre la densité d'excitons n_{ex} ($= X_1$) et le rayon r de la goutte. A partir de (IV.67), (IV.81) et (IV.84),on peut calculer k'_i :

$$k'_i = \sigma_{eff}\, v_{ex}\, n_x^{th} \exp\left(\frac{2\sigma}{r n_o kT} - \frac{3}{2i}\right) , \qquad \text{(IV.108)}$$

d'où la loi d'équilibre s'obtient immédiatement :

$$n_{ex} = \frac{4n_o}{3\tau v_{ex} s}\, r + n_{ex}^{th} \exp\left(\frac{2\sigma}{r n_o kT} - \frac{3}{2i}\right) . \qquad \text{(IV.109)}$$

Cette loi permet de retrouver facilement ce que nous venons de discuter brièvement. Nous y reviendrons dans la dernière partie de ce chapitre.

La distribution à l'équilibre peut s'écrire sous une forme analogue à (IV.35) :

$$X_i = g_i \left(2\pi m_i kT/h^2\right)^{3/2} S^i \exp\left(-\frac{\sigma A_i}{kT}\right) \prod_{j=1}^{i-1} \left(1 + \frac{j+1}{\tau_{j+1} k'_j}\right)^{-1} . \qquad \text{(IV.110)}$$

Comme la distribution X_i est sommable, nous pouvons obtenir S en fonction de G en utilisant (IV.93). Remarquons que S est une fonction monotone croissante de G (X_i ne dépend de S que par le facteur S^i). Il y a donc une relation biunivoque entre S et G et l'état d'équilibre est bien unique, lorsque G est fixé.La distribution X_i est présentée Fig.IV-2bis.

La relation (IV.110) montre que X_i ne s'exprime plus uniquement en fonction de quantités calculées pour la taille i. Un changement de la durée de vie d'une espèce de taille inférieure à i ou un changement de section efficace modifiera donc X_i. Chercher à définir une fonction de Gibbs généralisée de façon à pouvoir écrire (IV.110) sous une forme analogue à (IV.29) peut être une notation commode mais n'a pas grand sens physique.

Le fait que la durée de vie de chaque expèce X_i soit finie conduit certes à fixer indépendamment l'affinité de chaque réaction, mais la concentration de X_i à l'équilibre stationnaire dépend de l'écart de concentration de tous les composés intermédiaires par rapport à la concentration à l'équilibre thermodynamique.

Le cas de la nucléation hétérogène se traite très facilement. La relation (IV.76) devient (Fig. IV-4bis) :

$$X'_i = X'_o \, S^i \exp[-(\sigma A_i - B_i)/kT] \prod_{j=0}^{i-1} \left(1 + \frac{j+1}{\tau_{j+1} k'_j}\right)^{-1} \quad . \quad (IV.111)$$

Il faut noter que le produit commence à j = 0, puisqu'il y a une réaction supplémentaire : l'exciton lié X'_i peut retourner par recombinaison à l'état X'_o. Dans le cas homogène, la recombinaison de l'exciton libre ne joue pas puisqu'il est remplacé par l'excitation déterminée par G.

Les changements apportés par la durée de vie finie sont les mêmes que pour le cas homogène. Le calcul de X'_o, en tenant compte de (IV.40) qui fixe le nombre total de pièges, ne fait plus intervenir la grande somme de Gibbs mais une fonction qui a une valeur finie même lorsque $S > 1$.

Quelques remarques supplémentaires

Nous avons donc obtenu la modification de la loi d'action de masse apportée par la durée de vie finie des particules (relation (IV.102) ou (IV.105)). Nous pouvons mettre le résultat sous une forme qui se prête mieux à des générations.

Dans le cas des gouttes, les spectres des différentes espèces X_i ne peuvent pas être résolus, dès que i dépasse quelques paires. Une expérience de durée de vie mesure donc τ_i (= τ), la durée de vie d'une paire. Si les différentes espèces étaient résolues spectralement, la quantité intéressante serait la durée de vie de l'espèce X_i, soit $\tau^r_{X_i}$:

$$\tau^r_{X_i} = \tau_i / i \quad , \quad (IV.112)$$

(l'indice supérieure r est utilisé pour signifier recombinaison).

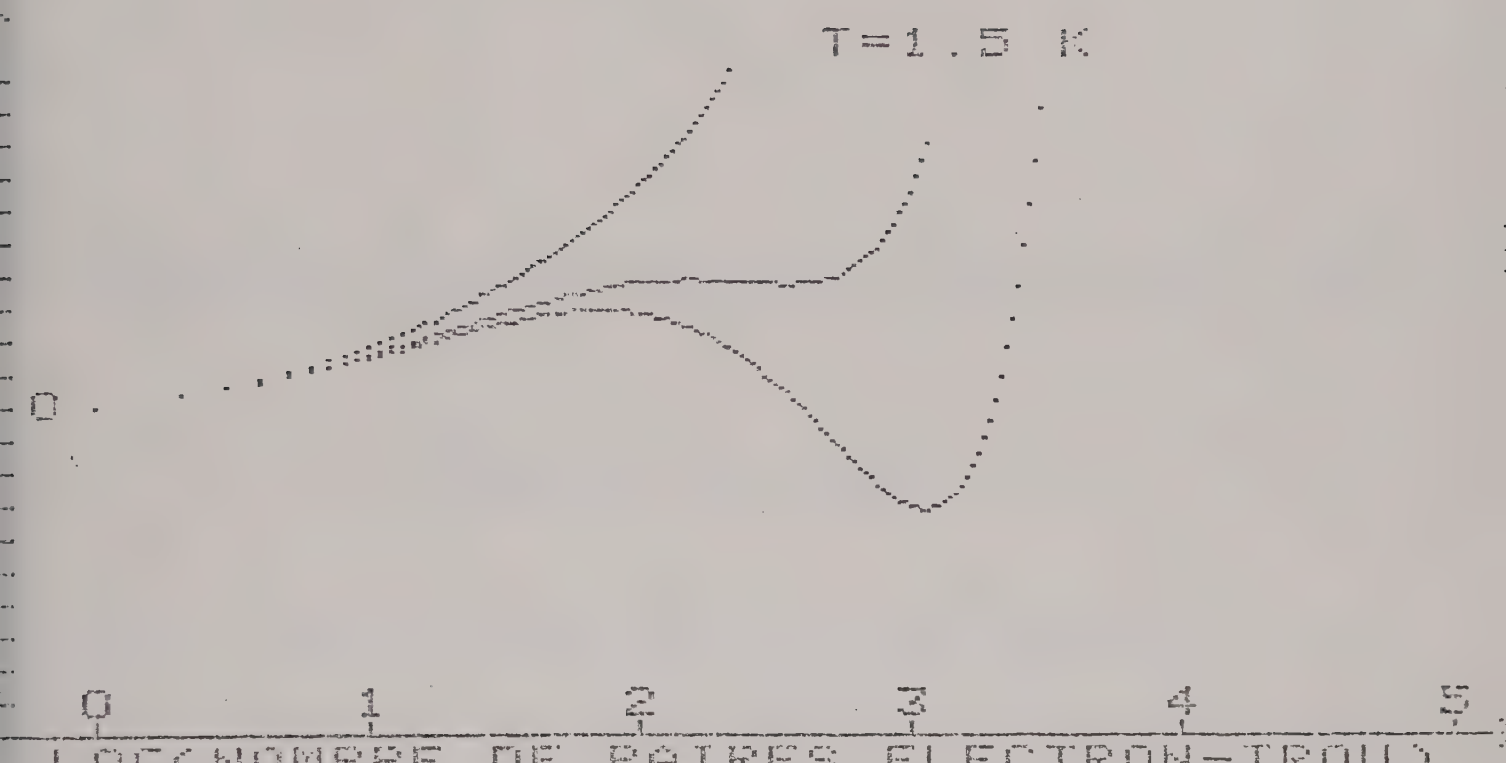
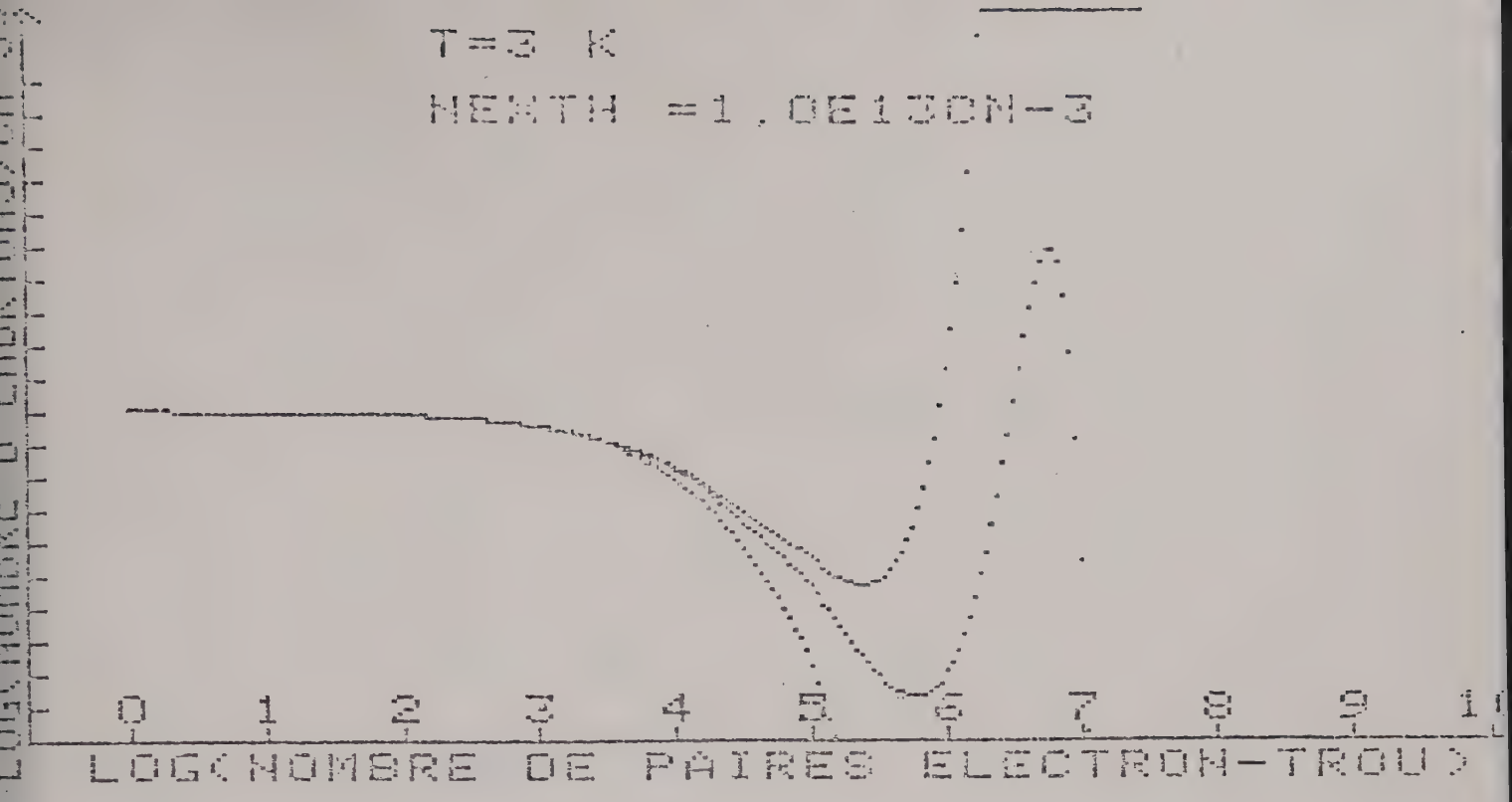


FIGURE IV-1 bis : Variation de " l'énergie libre de formation " d'un embryon libre lorsque la durée de vie est finie (τ = 1,5 °K, B = 0 , 15 , 10).



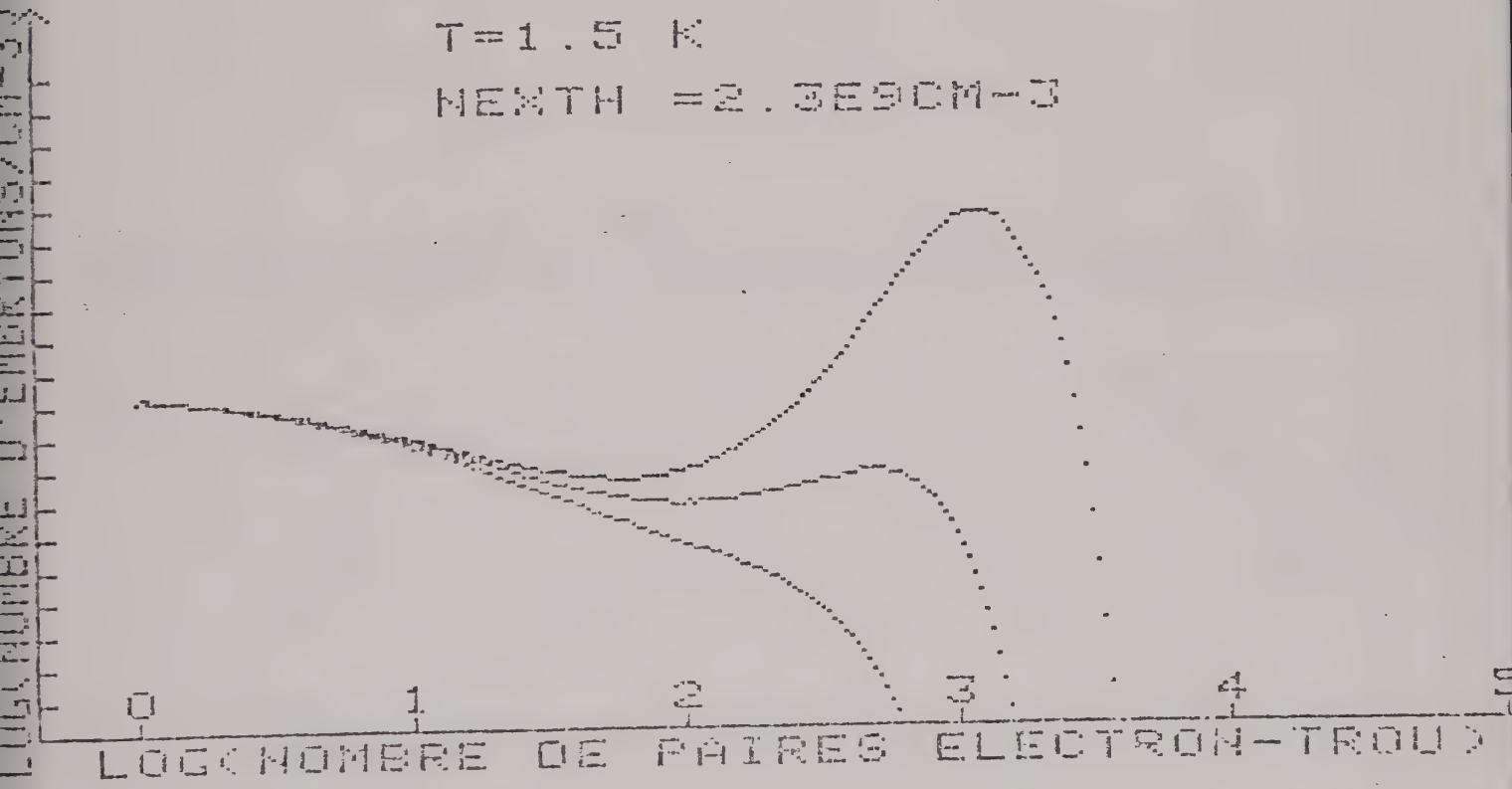


FIGURE IV-2 bis : Variations du nombre d'embryons X_i en fonction du nombre de paires électron-trou lorsque leur durée de vie est finie(40 microsecondes).
Pour T= 3°K, S= 0,5 S= 1,066 et S= 1,1 (500 ordres de grandeur par graduation en ordonnées).
Pour T= 1,5 °K, S= 10 S= 15 et S= 20 (10 ordres de grandeur par graduation en ordonnées).

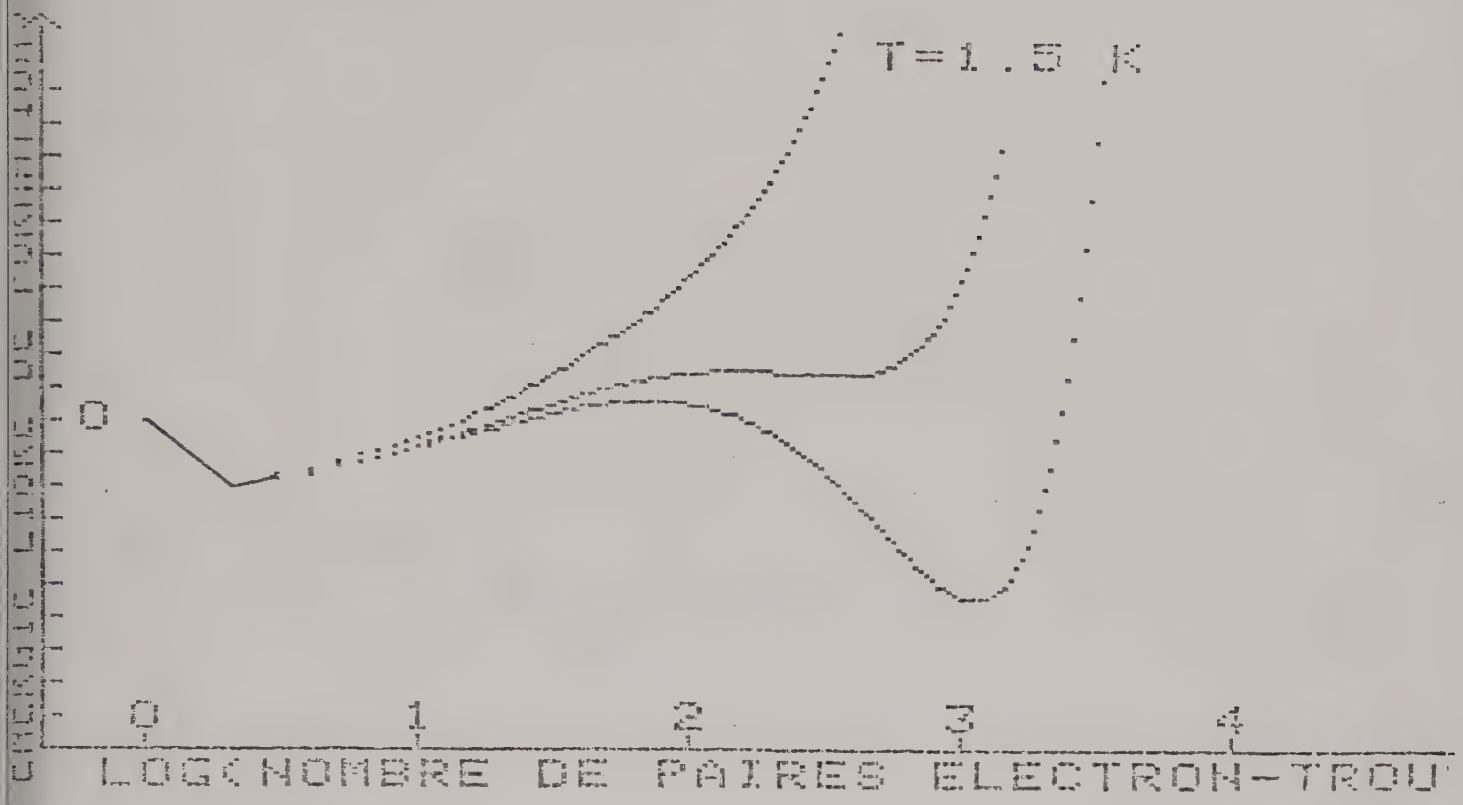


FIGURE IV-3 bis : Variation de "l'énergie libre de formation" des embryons liés à un centre de nucléation lorsque la durée de vie est finie ([illegible]).

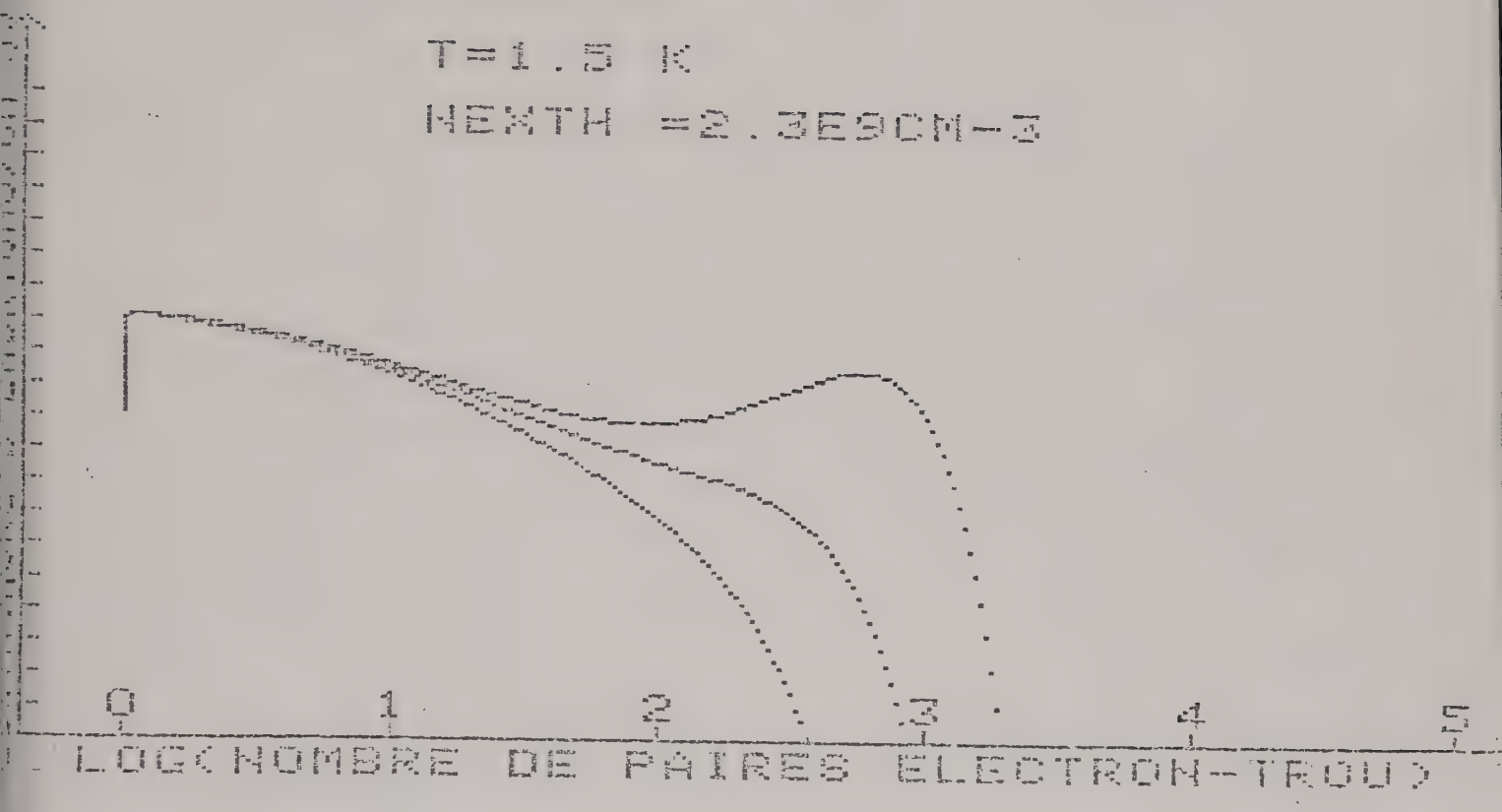


FIGURE IV-4 bis : Variation du nombre d'embryons N_i lorsque la durée de vie des paires est finie(τ =1,5 °N,pour les courbes de bas en haut, τ = 10 ,15 ,20):

Les coefficients $k_i X_1$ et k'_i ont la dimension de l'inverse d'un temps. Nous emploierons les notations suivantes :

$$\tau^c_{X_i} = (k_i X_1)^{-1} \qquad \text{(IV.113)}$$

(c comme condensation),

$$\tau^e_{X_i} = k'^{-1}_{i-1} \qquad \text{(IV.114)}$$

(e comme évaporation). Noter l'indice i-1 à droite, puisque l'évaporation d'une paire de la goutte X_i a lieu dans la $(i-1)^{ème}$ réaction du système (IV.50).

La loi d'action de masse conduit donc à :

$$X_i/X_{i-1} = (\tau^c_{X_{i-1}})^{-1}/[(\tau^e_{X_i})^{-1} + (\tau^r_{X_i})^{-1}]. \qquad \text{(IV.115)}$$

Cette relation traite tous les processus de la même façon. La recombinaison n'apparaît plus comme détruisant l'équilibre d'une relation.

Dans le cas de gouttes, $\tau^r_{X_i}$ devient infiniment petit lorsque i croît et ceci plus vite que $\tau^e_{X_i}$. Son inverse finit donc par l'emporter dans la moyenne harmonique du dénominateur de (IV.115). C'est pourquoi l'effet de la durée de vie modifie tant les propriétés d'équilibre du système.

En général, les systèmes excitoniques étudiés comportent beaucoup moins de paires électron-trou que dans une goutte. Le temps de vie peut être à peu près indépendant de la température, alors que, comme le montre (IV.84), le temps d'évaporation tend vers l'infini lorsque la température diminue et tend vers zéro lorsque la température augmente.

Donc, dans une phase dite "haute température", l'effet de la durée de vie dans la relation (IV.115) sera négligeable. L'équilibre pourra être considéré comme un équilibre thermodynamique. Le rapport entre espèces ne dépendra pas des sections efficaces.

Au contraire, dans une phase dite "basse température", l'effet de la durée de vie dans le numérateur de la relation (IV.115) sera prépondérant. Nous aurons plutôt :

$$X_i/X_{i-1} = \tau^r_{X_i}/\tau^c_{X_{i-1}} . \qquad \text{(IV.116)}$$

L'équilibre ne sera pas un équilibre thermodynamique. Le rapport entre espèces dépendra de la section efficace de capture.

La relation (IV.115) est très simple, son interprétation est très intuitive et elle fournit un critère simple pour savoir dans quelle situation on se trouve. Dans un semiconducteur à bande interdite indirecte, les durées de vie étant longues (~ 1 μs), l'équilibre de système de quelques excitons (biexcitons, multiexcitons) est normalement thermodynamique pour des températures supérieures à 1°K, sauf si la section efficace d'un complexe devient très faible.

La relation (IV.115) peut se mettre sous une autre forme. La probabilité $R_{X_{i-1}\to X_i}$ de transition de X_{i-1} à X_i est proportionnelle à $(\tau^c_{X_{i-1}})^{-1}$. De même, la probabilité $R_{X_i\to X_{i-1}}$ de transition de X_i à X_{i-1} est proportionnelle à $(\tau^c_{X_i})^{-1}+(\tau^r_{X_i})^{-1}$. Nous avons donc la relation :

$$X_i/X_{i-1} = R_{X_{i-1}\to X_i}/R_{X_i\to X_{i-1}} \quad . \qquad \text{(IV.117)}$$

Par ergodicité, la probabilité P_i qu'une goutte ait i paires électron-trou est proportionnelle au nombre de gouttes X_i qui ont ce nombre de paires à l'équilibre stationnaire. De (IV.117) nous déduisons :

$$P_i R_{X_i\to X_{i-1}} = P_{i-1} R_{X_{i-1}\to X_i} \quad . \qquad \text{(IV.118)}$$

Nous retrouvons là le principe du bilan détaillé. Au chapitre suivant nous calculerons le temps de nucléation d'une goutte en étudiant son évolution dans l'espace des états constitués des différents nombres de paires possibles. La relation (IV.113) montre le passage d'un problème à l'autre : le calcul de ce temps va faire intervenir les coefficients calculés à l'équilibre du système.

IV. EQUILIBRE D'UNE GOUTTE AVEC LA VAPEUR

Nous avons obtenu en (IV.109) la loi d'équilibre d'une goutte de rayon r avec le gaz d'excitons de densité n_{ex} :

$$n_{ex} = \alpha r + n_{ex}^{th} \exp[(2\sigma/rn_o kT)-(3/2i)] \qquad (IV.119)$$

avec $\alpha = \frac{4}{3}(n_o/\tau v_{ex} s)$. La relation entre r et i est donnée en (IV.2), v_{ex} en (IV.82) et n_{ex}^{th} en (IV.87). La densité n_{ex}^{th} (th pour thermodynamique) correspond à la pression de vapeur saturante (équilibre thermodynamique d'une goutte de rayon et de durée de vie infinis). On retrouve bien le fait que le coefficient de collage s n'intervient dans la loi d'équilibre que parce que la durée de vie est finie.

Cette relation a été historiquement obtenue en plusieurs étapes. Tout d'abord, Pokrovskii [41] a écrit la condition d'équilibre cinétique d'une goutte de rayon r avec la vapeur en tenant compte de la recombinaison de volume mais en négligeant tout effet de surface. C'est la loi de Pokrovskii (figure IV-6) :

$$n_{ex} = \alpha r + n_{ex}^{th} . \qquad (IV.120)$$

Cette loi permettait de comprendre que le seuil de condensation des gouttes diminuait avec la température et avec la même dépendance que n_{ex}^{th} (relation (IV.87)). Mais il y avait deux problèmes non résolus :

1) La relation (IV.87) montre que la variation de $\mathrm{Log}\ n_{ex}^{th} T^{-3/2}$ en fonction de T^{-1} doit être une droite de pente $-\Phi$, l'énergie de liaison d'une paire condensée. En admettant que l'excitation au seuil est proportionnelle à n_{ex}^{th}, la mesure de Φ dite "mesure thermique", était plus grande que la valeur spectroscopique.

2) La loi (IV.120) ne permettait pas de comprendre que le rayon des gouttes (mesuré par diffusion Rayleigh de la lumière ou par la dissociation des gouttes dans la région de charge d'espace d'une jonction p-n) diminue pour une excitation donnée lorsque la température diminue alors que le seuil est plus bas.

La loi de Pokrovskii montre que la densité d'équilibre croît avec le rayon, donc que la loi de Thomson [68]

$$n_{ex} = n_{ex}^{th} \exp(2\sigma/rn_o kT) \qquad (IV.121)$$

montre que la densité d'équilibre décroît avec le rayon.

La combinaison des deux lois [20] :

$$n_{ex} = \alpha r + n_{ex}^{th} \exp(2\sigma/rn_o kT) \qquad (IV.122)$$

conduit à des propriétés originales (figure IV-7).

1) A une densité d'excitons donnée, il y a deux rayons de goutte en équilibre avec la vapeur : la plus petite, en équilibre instable, correspond à l'embryon critique, et la plus grande est en équilibre stable.

2) A une température donnée, il y a une plus petite taille d'équilibre stable, notée r^*. Ce rayon diminue rapidement avec la température, ce qui explique le deuxième problème évoqué ci-dessus.

Les effets de cette loi et la mesure de ce rayon ont été étudié dans ma Thèse de 3^{è} Cycle [20].

Comme dans le cas d'une vapeur classique, l'effet de l'énergie de surface est de créer une barrière de potentiel qui peut maintenir la vapeur sursaturée dans un état métastable.

Nous montrerons que c'est ce qui explique la différence entre la mesure spectroscopique de Φ et ce qui était interprété comme la mesure thermique de Φ.

3) Le coefficient α (relation (IV.119)) augmente lorsque la température diminue, car la vitesse thermique diminue. Le produit τv_{ex} diminue, ce qui est identique à une diminution apparente de la durée de vie.

Ce produit intervient aussi bien dans α, c'est-à-dire dans la loi d'équilibre d'une goutte avec la vapeur que dans la distribution à l'équilibre de l'ensemble des gouttes. L'expression de k_i' donnée en (IV.108) introduite dans (IV.110) montre bien l'effet de la diminution de τv_{ex} sur X_i Nous retrouvons donc bien sur ces deux lois d'équilibre que l'effet de la durée de vie finie devient plus important à basse température, comme nous l'avons montré de façon très générale dans la partie précédente.

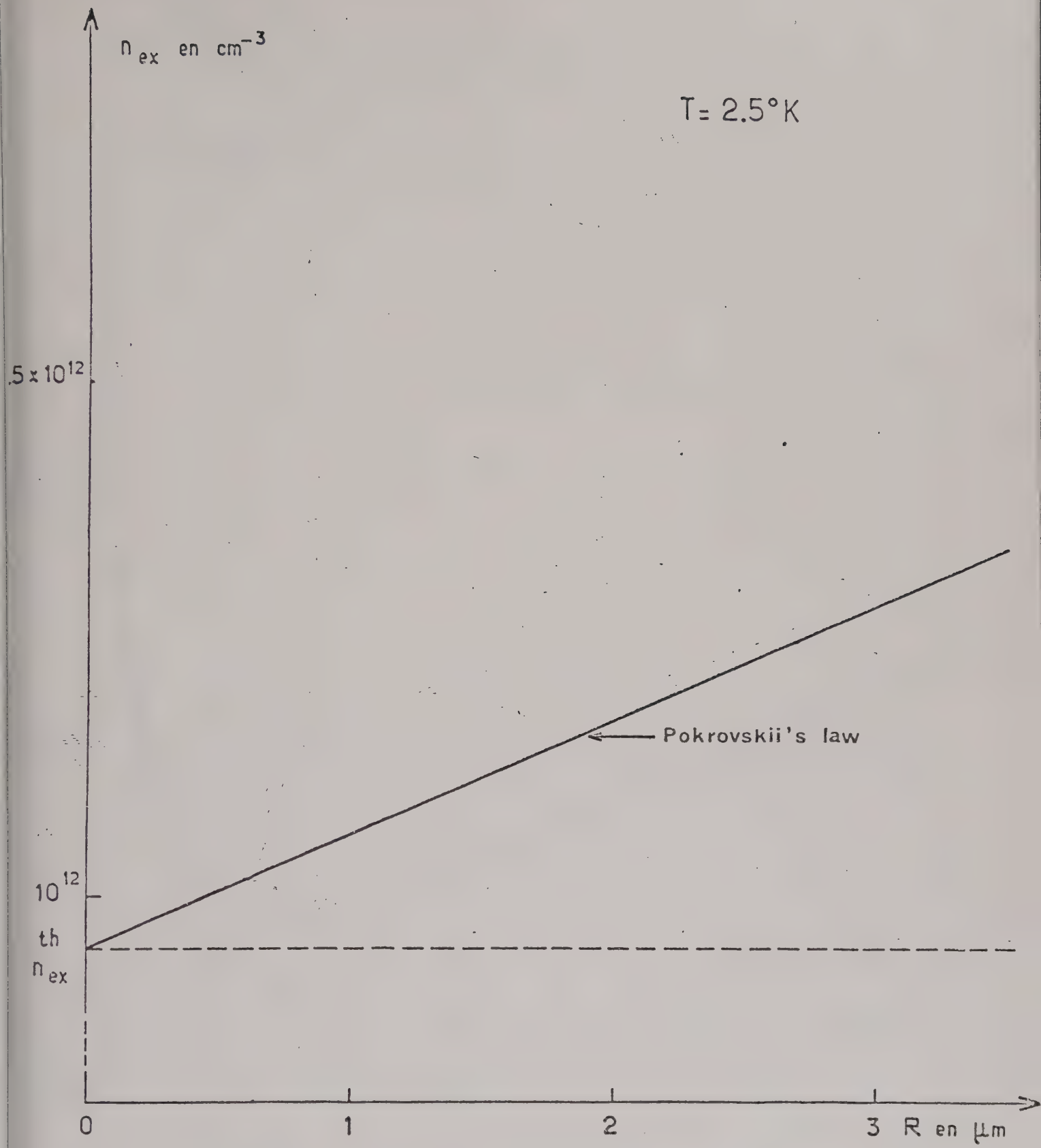


FIGURE IV-6 : Densité du gaz d'excitons libres en équilibre avec une goutte de rayon r selon la loi de Pokrovskii.

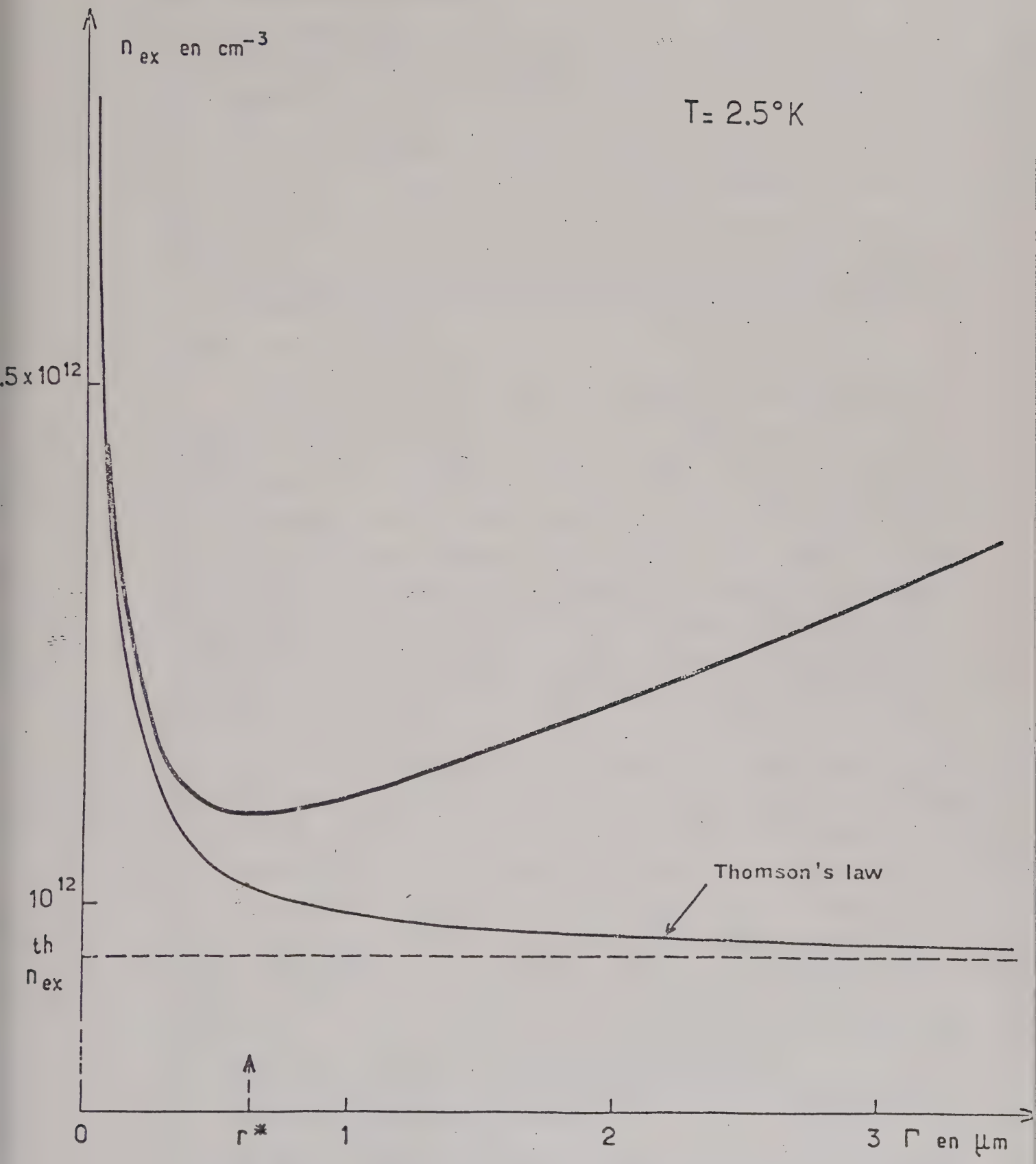


FIGURE IV-7 : Densité du gaz d'excitons libres en équilibre avec une goutte de rayon r, selon la loi tenant compte à la fois de l'énergie de surface de la goutte et de la durée de vie finie des paires condensées.

La figure IV-8 montre que la branche instable disparaît à basse température.

La différence entre la loi (IV.119) et la loi (IV.122) est due à la translation des gouttes qui diminue légèrement la pression de vapeur saturante.

La loi complète est montrée sur la figure IV-9. Le poids relatif du terme de translation par rapport au terme dû à l'énergie de surface est d'autant plus grand que la température est élevée. Cette loi a un aspect satisfaisant dans la mesure où la densité d'équilibre des petits embryons est proche de n_{ex}^{th} au lieu d'en être extrêmement éloigné comme pour (IV.122).

Mais cette loi est écrite en fonction des paramètres des gouttes macroscopiques et il est évident que là où les effets de la translation sont importants pour l'équilibre d'une goutte avec la vapeur, l'utilisation de ces paramètres n'est pas acceptable. Mais l'étude faite dans ce chapitre a toutefois clairement montré l'importance de ce terme de translation sur la distribution à l'équilibre. La prise en compte de cet effet permet d'obtenir des relations correctes, qui respectent la loi d'action de masse, et qui peuvent bien se comparer avec le cas où les gouttes sont piégées sur un centre de nucléation.

En ce qui concerne la loi d'équilibre d'une goutte avec la vapeur, nous pouvons mentionner deux effets possibles lorsque, au contraire, la taille des gouttes est grande :

1) Bagaev et al. [69] ont étudié l'effet de la valeur finie de la constante de diffusion des excitons D sur le taux de condensation. Cet effet est à prendre en compte lorsque le rayon de la goutte est supérieur à D/v_{ex}. La croissance de la taille de la goutte sera limitée par le fait que la recombinaison en volume devient si importante qu'elle nécessite un très fort courant de concentration d'excitons.

La loi d'équilibre devient :

$$n_{ex} = \alpha r \left(1 + \frac{v_{ex} r}{D}\right) + n_{ex}^{th} \exp \frac{2\sigma}{r n_o kT} \quad . \qquad \text{(IV.123)}$$

Cet effet devient important pour des rayons dépassant 5 µm.

2) Keldysh et al. [70] ont montré qu'il pouvait y avoir à l'intérieur d'une goutte des forces de répulsion entre paires provenant du vent de phonons. En effet, des phonons sont émis dans le volume de la goutte, provenant de la relaxation des porteurs excités lors d'une recombinaison Auger. Ces phonons peuvent interagir avec les porteurs condensés. La conservation de l'impulsion lors d'une telle interaction est équivalente à une répulsion coulombienne dans la goutte qui pourrait limiter sa taille, ou bien même provoquer sa dissociation. Il est difficile d'évaluer quantitativement cet effet, trop de paramètres demeurant inconnus.

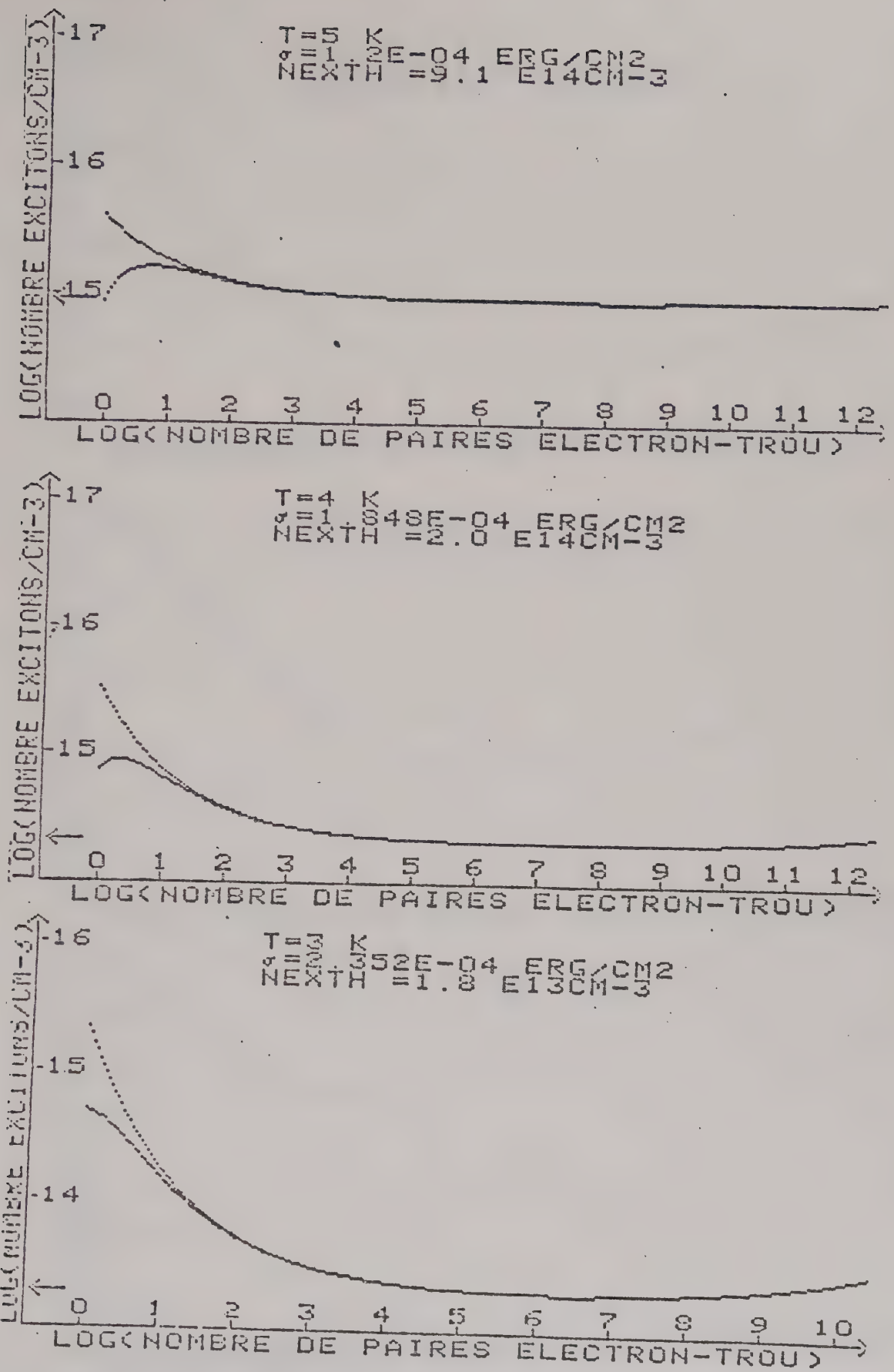


FIGURE IV-9 : Densité d'excitons libres en équilibre avec une goutte de taille donnée (noter les changements d'échelle sur chaque figure).

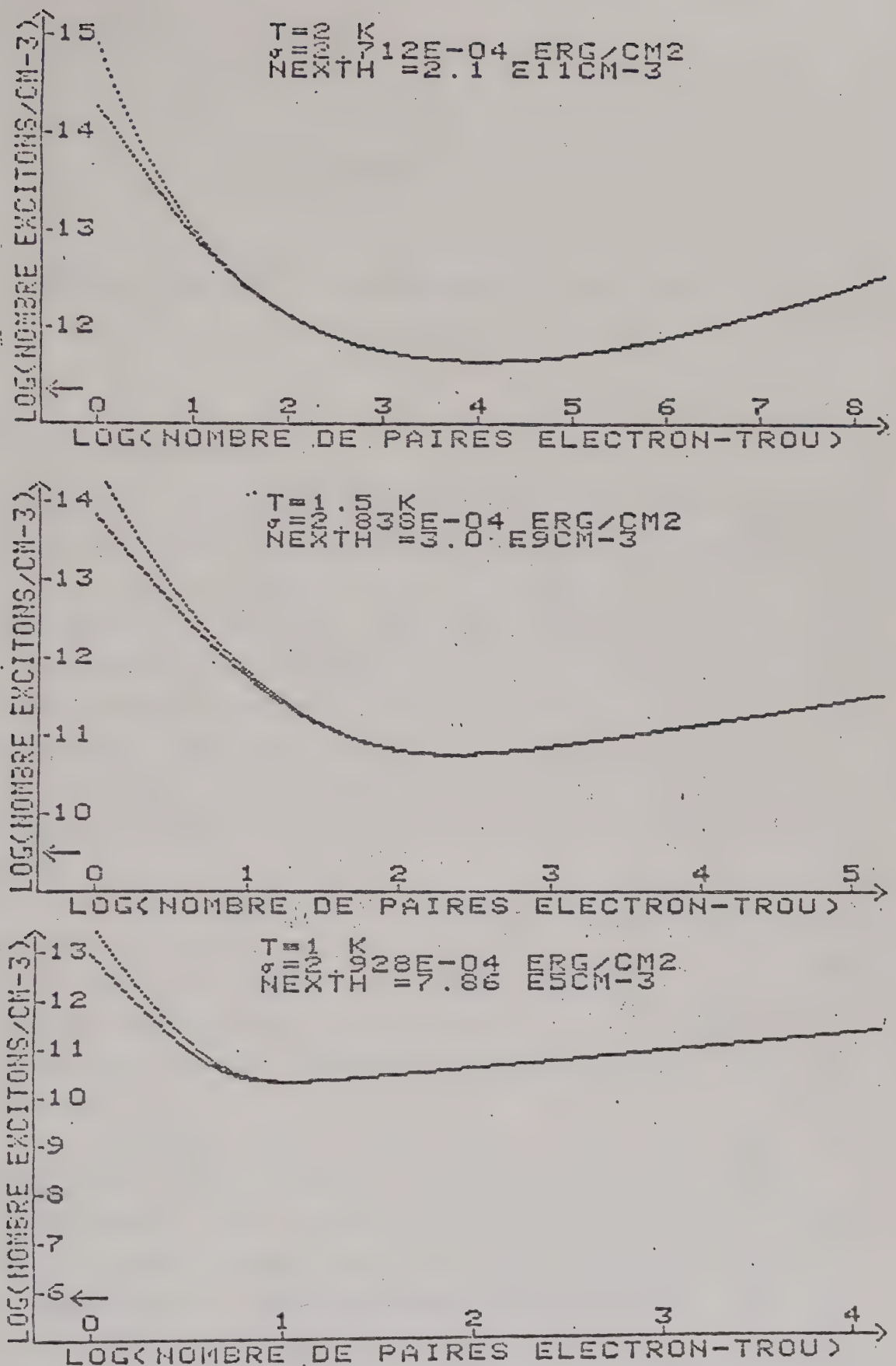


FIGURE IV-9 : Densité d'excitons libres en équilibre avec une goutte de taille donnée (noter les changements d'échelle sur chaque figure).

Chapitre V

ETUDE STOCHATIQUE DU SYSTEME EXCITONS-GOUTTES : LOIS D'EVOLUTION

V.1. INTRODUCTION

L'étude de l'équilibre du système excitons-gouttes a montré que, comme dans le cas classique d'un système vapeur-liquide :

1) Il existe un état d'équilibre stable, caractérisé pour une distribution de taille X_i. Mais cette distribution peut être à priori effectivement occupée par le système lorsque la durée de vie est finie.

2) L'état d'équilibre est unique, aussi bien lorsque c'est la densité de la vapeur qui est fixée, que lorsque c'est le taux de génération G des paires électron-trou qui est déterminé.

La distribution de taille a été calculée dans le cas de gouttes libres (nucléation homogène) et dans le cas de gouttes liées à un centre de nucléation. La différence essentielle apportée par la durée de vie finie est qu'il existe une taille d'équilibre stable au-delà de laquelle X_i diminue très rapidement.

La probabilité P(i) que possède une goutte d'être constituée de i paires électron-trou est proportionnelle à X_i. Le système est donc ergodique. Il est équivalent de considérer une goutte pendant un temps très long que de considérer à l'équilibre un très grand nombre de gouttes.

La question fondamentale qui se pose est de savoir en combien de temps cet état d'équilibre peut être atteint. L'état initial du système, dans une situation expérimentale habituelle, est une vapeur sursaturée composée uniquement

d'excitons. Le calcul de toutes les concentrations $X_i(t)$ à chaque instant est totalement impossible à faire et heureusement inutile pour estimer le temps de relaxation vers l'état d'équilibre. Même lorsque la densité de la vapeur est considérée comme maintenue constante (les équations deviennent alors linéaires), le calcul des $X_i(t)$ est inextricable.

L'étude déjà fort ancienne de la condensation des vapeurs classiques montre que le temps de relaxation dépend très fortement du taux de sursaturation S de la vapeur. Une vapeur sursaturée peut rester dans un état métastable sans formation de quantités macroscopiques de liquide pendant le temps d'observation. L'origine de cet effet est la barrière de potentiel $\Delta g(i)$ (voir figures IV-1 et IV-3) due à l'énergie de surface de l'embryon. La taille correspondant au maximum de cette barrière est celle de l'embryon critique, pour lequel la distribution X_i passe par un minimum. La hauteur de cette barrière est généralement beaucoup plus grande que kT, et le nombre d'embryons critiques à l'équilibre est extrêmement faible. Il est donc clair que dans un régime transitoire la possibilité pour un embryon d'atteindre et de dépasser cette taille critique va contrôler la rapidité de la condensation.

Les modèles théoriques décrivant la condensation d'une vapeur classique permettent de calculer le taux de sursaturation critique S_c pour lequel il se formera une quantité de liquide détectable pendant le temps d'observation. La théorie conduit au calcul d'un flux de condensation (égal au nombre de paires qui passent dans la phase liquide par unité de volume et de temps). Ce flux dépend très fortement de S. Le taux critique S_c peut être calculé à diverses températures et les résultats sont confrontés aux mesures expérimentales.

Rappelons brièvement la situation théorique actuelle dans ce domaine et les difficultés qui demeurent encore dans le cas des vapeurs classiques.

1) Nous avons montré au chapitre précédent que la prise en compte correcte de la translation d'une goutte libre modifie considérablement la distribution à l'équilibre X_i. Cet effet se retrouve de manière spectaculaire dans le calcul du flux

de condensation. Entre les théories de Becter et Döring[71] (qui utilise une distribution à l'équilibre du type (IV.5)) et celle de Lothe et Pound [72] (qui tient compte de la translation), les flux diffèrent d'un facteur 10^{17} dans des conditions de température et de sursaturation données.

Il est tout à fait étonnant que suivant les liquides c'et l'une ou l'autre théorie qui donne un meilleur accord avec l'expérience. Le flux varie tellement rapidement avec la sursaturation que le facteur 10^{17} conduit en fait à un facteur 2 sur le taux de sursaturation critique S_c. Comme ce flux dépend aussi de manière très sensible de l'énergie de surface de l'embryon critique, il se peut que le désaccord de la théorie de Lothe et Pound vienne de là. Il suffirait en général de faire varier l'énergie de surface de 20% pour que l'accord soit rétabli. Il faut noter que pour beaucoup de liquides organiques étudiés, les interactions entre molécules sont beaucoup plus difficiles à décrire pour les petits embryons que celles règnant entre paires électron-trou au sein d'un liquide de Fermi.

Lothe et Pound [73] ont plus récemment tenté de tenir compte d'une distribution de température entre les embryons de différentes tailles lors de la condensation. Dans le cas des gouttes la thermalisation avec le thermostat se fait via le réseau et est vraisemblablement excellente au-dessus de 1°K.

2) Comme pour le calcul de la distribution à l'équilibre, un problème vient du fait que les paramètres des petits embryons ne sont pas connus. Ceci est particulièrement important pour le calcul du flux de condensation qui dépend principalement des paramètres de l'embryon critique. Celui-ci correspond à une petite taille en-dessous de 2°K.

Dans le cas des gouttes de plasma électron-trou, seuls les paramètres des gouttes macroscopiques ont été mesurés expérimentalement. Il est donc bien évident qu'une théorie de nucléation ne peut pas être utilisée pour mesurer avec précision des grandeurs physiques. Par contre, ces théories permettent de comprendre certains phénomènes et de comparer

le cas de la nucléation homogène avec celui de la nucléation hétérogène.

Les gouttes de plasma électron-trou se distinguent par la durée de vie finie des paires condensées. Les théories de nucléation doivent donc être modifiées. Trois modéles ont été publiés indépendamment en 1975 par moi-même [74], par R.N. Silver [75] et par R.M. Westerwelt [76]. Ces trois modèles sont très différents les uns des autres. Avant de les exposer de manière détaillée, en voici les principales caractéristiques :

1) Westerwelt reprend la formule du flux de condensation de la théorie de Becker et Döring (gouttes immobiles). Les coefficients d'évaporation sont modifiés pour tenir compte de la durée de vie finie. Nous discuterons la validité de ce traitement.

Westerwelt peut aussi calculer un flux de destruction des gouttes en changeant les conditions aux limites du flux de Becker et Döring.

2) Le calcul complet des $X_i(t)$ n'étant pas possibles, Silver regroupe les paires en deux espèces : celles qui sont dans des embryons de taille inférieure à la taille critique et celles qui sont dans des gouttes plus grandes que cette taille. Il peut calculer le temps de relaxation de ces deux espèces vers l'état d'équilibre.

3) Dans mon travail, je considère la croissance d'une goutte comme une marche aléatoire dans l'espace des tailles. Il se trouve que le temps moyen d'évolution entre n'importe quel couple d'états peut être calculé exactement. Il est donc possible de calculer le temps de formation d'une goutte jusqu'à la taille d'équilibre stable ainsi que le temps de destruction de cette goutte (marche inverse de la taille d'équilibre stable vers l'état d'exciton).

Les trois modèles considèrent que la densité de gaz d'excitons est constante. Ceci nous permet de modifier légèrement les notations du chapitre précédent de façon à avoir des expressions plus simples dans les théories de nucléation.

Au lieu d'utiliser les constantes de réaction k_i et k'_i, nous prenons :

$$g_i = k_i X_i$$
$$l_i = k'_{i-1} + \frac{i}{\tau} \qquad (V.1)$$

Les constantes g_i et l_i sont homogènes à l'inverse d'un temps. Elles sont indicées par rapport au nombre de paires de la goutte qui est le point de départ du processus de condensation, d'évaporation ou de recombinaison, alors que les constantes k_i et k'_i étaient indicées par rapport au numéro de la réaction considérée (système (IV.50) ou (IV.73)).

Nous déduisons des expressions (IV.84), (IV.89) et (IV.90) que :

$$g_i = \pi r^2 s\, AT^2 S \exp(-\Phi/kT)$$
$$l_i = \pi r^2 s\, AT^2 \exp(-\Phi_s/kT) + \frac{4}{3}(\pi r^3 n_o/\tau) \qquad (V.2)$$

le rayon r est relié à i par (IV.2).

Dans le cas homogène, g_i commence à i = 1 et l_i à i = 2. Le travail de sortie Φ_s est donné par :

$$\Phi_s = \Phi - (2\sigma/rn_o) + (9kT/8\pi r^3 n_o) \quad . \qquad (V.3)$$

Le dernier terme du membre de droite provient de l'énergie de translation.

Dans le cas inhomogène, g_i commence à i = 0 (centre de nucléation inoccupée) et l_i à i = 1. Le travail de sortie devient :

$$\Phi_s = \Phi - (2\sigma/rn_o) + (dB_i/di) \quad . \qquad (V.4)$$

Le dernier terme du membre de droite est en fait nul pour les gouttes macroscopiques pour lesquelles ces relations sont valables. L'énergie de liaison à un centre de nucléation est en effet très rapidement indépendante du nombre de paires de la goutte.

Nous exposons maintenant en détail les trois modèles de nucléation traitant la condensation des gouttes de plasma électron-trou.

V.2. LES EQUATIONS STOCHASTIQUES

D'après (IV.118) la probabilité P_i pour une goutte d'avoir i paires à l'équilibre stationnaire est relié aux constante l_i et g_i par :

$$l_i P_i = g_{i-1} P_{i-1} \quad . \tag{V.5}$$

Les probabilités $P_i(t)$ pour un système évoluant à partir de conditions initiales sont solution d'un système d'équations différentielles notées symboliquement :

$$\frac{d}{dt}\,[P(t)] = M\,[P(t)] \tag{V.6}$$

où P(t) est le vecteur colonne $P_i(t)$ et M est une matrice de dimension infinie. Son expression s'obient facilement à partir des équations cinétiques (IV.52) et (IV.53) :

$$M = \begin{bmatrix} -g_1 & l_2 & & \\ g_1 & -(g_2+l_2) & l_3 & \\ & g_2 & -(g_3+l_3) & \\ & & g_3 & \ddots \end{bmatrix} \tag{V.7}$$

(Dans tout ce qui suit, le cas hétérogène s'obtient en rajoutant g_o et l_1).

Cette matrice est tridiagonale. Il n'est pas question d'en calculer les valeurs propres (seule la valeur 0 est évidente). Mais les mathématiciens peuvent montrer que toutes les autres valeurs propres d'une telle matrice sont réelles et positives. La distribution de probabilité $P_i(t)$ tend donc bien vers P_i quel que soit l'état initial. L'état d'équilibre est unique.

Plutôt que d'essayer de résoudre le système différentiel (V.6), une autre façon de faire consiste à discrétiser le temps en intervalles de durée h de façon à obtenir un système d'équations aux différences définies :

$$P(t+h) = Q.P(t) \ , \tag{V.8}$$

La matrice Q est appelée matrice de transition.

Partant de l'état initial P(0), l'état du système au temps t = nh est obtenu en calculant Q^n.

Nous choisissons le temps h de façon à ce que

$$(g_i+l_i)h \ll 1 \quad . \qquad (V.9)$$

Comme g_i et l_i tendent vers l'infini avec i, cette condition n'est pas possible pour tout i. Mais lorsque la durée de vie est finie, il est possible de tronquer le système à une valeur finie de i beaucoup plus grande que la taille d'équilibre stable i_s. La probabilité qu'une goutte ait une taille au-delà de cette limite sera toujours très faible et le résultat de notre calcul ne dépendra pas du choix de cette limite.

Pendant l'intervalle de temps h défini par les conditions (V.9), les seuls évènements qui peuvent arriver à une goutte X_i sont soit de rester avec le même nombre de paires, soit d'en gagner une, soit d'en perdre une.

Les probabilités respectives de ces évènements sont les éléments de la matrice Q de l'équation (V.8). La définition des constantes l_i et g_i conduit à :

$$\begin{aligned} Q(i,i+1) &= g_i h \\ Q(i,i-1) &= l_i h \\ Q(i,i) &= 1 - (g_i+l_i)h \end{aligned} \qquad (V.10)$$

Q(i,j) s'interprète comme la probabilité pour une goutte de passer de i paires à j paires pendant le temps h. Toutes les autres transitions autres que celles indiquées dans (V.10) ont une probabilité nulle puisque h est très petit.

Si les gouttes sont libres de se mouvoir (nucléation homogène), le calcul est donc valable uniquement lorsque le nombre des gouttes est faible (pas de coalescence).

Même si la matrice Q est tridiagonale, il n'est pas question de calculer Q^n. Le temps h est extrêmement petit (une goutte de 10^6 paires en perd une en 40 picosecondes en moyenne) et le temps pour aboutir à l'équilibre est en général astronomiquement long ! De plus, il n'est absolument pas nécessaire d'avoir une connaissance complète des probabilités $P_i(t)$.

Par contre, certains temps caractéristiques peuvent être calculés facilement, car la matrice de transition Q est indépendante du temps. Cela implique que, si à un instant donné, une goutte a i paires électron-trou, son évolution future est complètement indépendante de son évolution passée, quelle que soit la valeur de i et l'instant en question. Le passé et le futur sont disconnectés.

Cette propriété de la matrice Q permet d'adopter un point de vue différent : celui des processus aléatoires. Le nombre de paires i d'une goutte est une variable aléatoire, qui prend ses valeurs dans l'ensemble des entiers naturels, qui sera appelé espace des états. Le problème de la nucléation consiste à étudier la marche aléatoire de cette goutte dans cet espace. Partant de l'état i = 1, la goutte effectuera une certaine trajectoire qui pourra l'amener jusqu'à l'état $i = i_s$ (lorsque la vapeur est sursaturée), sous l'effet des trois processus aléatoires de condensation d'excitons, d'évaporation et de recombinaison de paires électron-trou. Nous savons qu'en moyenne, jusqu'à la taille critique i_c, la goutte a tendance à décroître et à croître au-delà, puis à décroître au-delà de la taille d'équilibre stable i_s. Cette évolution moyenne est résumée dans le tableau ci-dessous :

$i < i_c$	$l_i > g_i$	décroissance
$i_c < i < i_s$	$l_i < g_i$	croissance
$i_s < i$	$l_i > g_i$	décroissance

Une trajectoire aléatoire dans l'espace des états est extrêmement compliquée. A chaque taille, la goutte reste un temps aléatoire sans subir de transition puis repart dans une direction ou dans l'autre. Elle peut éventuellement repasser par l'état de départ. Mais si une fluctuation plus grande lui permet de dépasser la taille critique i_c, elle pourra vraisemblablement croître jusqu'à la taille d'équilibre stable. Heureusement il n'est pas nécessaire d'étudier les trajectoires possibles. En effet, le temps de transition d'un état

initial à un état final est une variable aléatoire dont la valeur moyenne peut être calculée sans connaître les trajectoires. Ce calcul peut être justifié mathématiquement dans le cadre de la théorie des processus de Markov (voir appendice B), mais nous allons donner ici une démonstration aussi intuitive que possible.

Considérons tout d'abord le temps d'attente t_i d'une goutte dans l'état i. C'est aussi une variable aléatoire. Soit $G_i(t)$ la probabilité que T_i soit supérieur ou égal à t. Comme la matrice de transition Q est indépendante du temps, $G_i(t+h)$ est facilement reliée à $G_i(t)$:

$$G_i(t+h) = G_i(t)\ G_i(h) = G_i(t)\ Q(i,i) \ . \qquad (V.11)$$

Les expressions (V.10) permettent de calculer $G_i(t)$:

$$G_i(t) = \exp\ [-(g_i+l_i)t] \ . \qquad (V.12)$$

Ce temps d'attente suit donc une loi de probabilité exponentielle, donc la valeur moyenne est simplement :

$$\bar{T}_i = (g_i + l_i)^{-1} \ . \qquad (V.13)$$

Après ce délai, la transition a lieu vers les états i-1 ou i+1 avec les probabilités respectives P_i^- et P_i^+ :

$$\begin{aligned} P_i^- &= l_i/(l_i+g_i) \\ P_i^+ &= g_i/(l_i+g_i) \end{aligned} \qquad (V.14)$$

Soit t(i) le temps moyen nécessaire pour aller de l'état i à un état final que nous n'avons pas besoin de préciser pour le moment. Le temps t(i) sera relié à t(i+1) et t(i-1) par la relation suivante :

$$t(i) = \bar{T}_i + P_i^-\ t(i-1) + P_i^+\ t(i+1) \ . \qquad (V.15)$$

Cette relation s'interprète comme suit : le temps pour aller de i à l'état final est le temps moyen d'attente dans l'état i plus la probabilité d'aller de i à i-1 multiplié par le temps moyen pour aller de i-1 à l'état final plus la probabilité d'aller de i à i+1 multiplié par le temps moyen pour aller de i+1 à l'état final. Cette expression satisfait l'intuition et peut bien sûr être démontrée rigoureusement

(appendice B). En utilisant (V.13) et (V.14) nous déduisons une relation très simple :

$$l_i[t(i)-t(i-1)] - g_i[t(i+1)-t(i)] = 1 \quad . \qquad (V.16)$$

Nous allons utiliser cette relation dans deux cas :

a) Calcul du temps de formation T_f

L'état initial est $i = 1$, l'état final est $i = i_s$. En introduisant la quantité positive $\Delta(i) = t(i)-t(i+1)$, la relation (V.16) permet d'obtenir la relation de récurrence :

$$\Delta(i) = g_i^{-1} + (l_i/g_i)\,\Delta(i-1) \qquad (V.17)$$

avec $\Delta(1) = g_1^{-1}$.

$t(1)$ n'est autre que le temps T_f que nous cherchons. Donc :

$$T_f = \sum_{i=1}^{i_1-1} \Delta(i) \quad . \qquad (V.18)$$

Si les coefficients l_i et g_i étaient connus pour les petits embryons, il serait possible de calculer exactement T_f.

T_f peut s'exprimer en fonction de la distribution à l'équilibre X_i (donnée par la formule (IV.107)) :

$$T_f = \sum_{i=1}^{i_s-1} [g_i^{-1} (\sum_{j=i}^{i} X_j)/X_i] \quad . \qquad (V.19)$$

Dans le cas de la nucléation hétérogène, la relation correspondante est :

$$T_f = \sum_{i=0}^{i_s-1} [g_i^{-1} (\sum_{j=0}^{i} X'_j)/X'_i] \quad . \qquad (V.20)$$

La distribution X'_i est donnée en (IV.76).

Le temps de formation T_f inclut deux contributions :

1) Le temps de nucléation proprement dit, qui est le temps nécessaire pour franchir la taille critique et avoir une probabilité faible de repasser en dessous.

2) Le temps de croissance nécessaire pour arriver ensuite à la taille d'équilibre stable.

Il est évident que près du seuil critique de condensation, ce temps de croissance est négligeable devant le temps de nucléation. En tenant compte de la durée de vie finie, il est facile de montrer avec un modèle qui néglige les fluctuations aléatoires que la croissance est exponentielle avec une constante de temps égale à la durée de vie.

Dans les sommes (V.19) et (V.20) nous pouvons donc négliger les termes pour lesquels i est grand devant i_c. Les distributions X_i et X'_i passent par un minimum à $i=i_c$. La distribution X_i décroît de X_1 à X_{i_c} tandis que X'_i passe par un minimum pour les tailles correspondant aux multiexcitons. Nous noterons X'_m le nombre de ces multiexcitons, et pour simplifier nous supposerons qu'ils correspondent à une seule taille $i = m$.

Si nous ne gardons que le terme prépondérant de la double sommation donnant T_f, nous obtenons :

cas homogène $$T_f = g_{i_c}^{-1}(X_1/X_{i_c}) \qquad (V.21)$$

cas hétérogène $$T_f = g_{i_c}^{-1}(X'_m/X'_{i_c}) \qquad (V.22)$$

La taille critique i_c est pratiquement la même dans les deux cas (l'énergie de translation dans le premier cas, l'énergie de liaison dans le second ont un effet négligeable sur la loi d'équilibre d'une goutte avec la vapeur). La constante g_{i_c} est donc la même dans les deux cas, sauf éventuellement lorsque i_c est très petit, car la section efficace de capture peut être alors très différente.

Négligeons tout d'abord l'effet de la durée de vie finie. En utilisant les relations (IV.29) (distribution X_i), (IV.71) (X_1 en fonction de μ_1) et (IV.48) (distribution X'_i), nous obtenons :

$$X_1/X_{i_c} = (g_{ex}/g)\ (m_{ex}/m_o)^{3/2}\ i_c^{-3/2}\ \exp\{[\Delta g(i_c)+\mu_1]/kT\}, \qquad (V.23)$$

$$X'_m/X'_{i_c} = \exp\{[\Delta g'(i_c)-\Delta g'(m)]/kT\}\ . \qquad (V.24)$$

Dans (V.24) l'énergie de liaison B_i est incluse dans l'énergie de Gibbs ($\Delta g'(i) = \Delta g(i)-B_i$). C'est donc la hauteur

totale de la barrière de potentiel qui intervient, entre ses extrêmes. Par rapport au cas homogène, le maximum à i_c est diminué de Bi_c mais le minimum à m est diminué d'une quantité à peu près équivalente (voir figures IV-1 et IV-3). La hauteur totale n'est donc pas diminuée de façon significative : la stabilité des complexes multiexcitoniques a pour effet que la croissance d'une goutte à partir d'eux n'est pas plus facile que pour une goutte à partir d'un exciton libre. Dans le cas homogène, la barrière de potentiel est diminuée de $-\mu_1$ (μ_1 est négatif), ceci est dû au fait qu'il y a une étape de moins pour arriver à i_c que dans le cas hétérogène (qui part de i = 0). Dès que i_c est grand, cette différence est négligeable. Dans (V.23) le rapport des dégénérescences g et des masses est voisin de l'unité, mais le coefficient $i_c^{3/2}$ peut être important (il l'est au-dessus de 2°K) et diminuer T_f de quelques ordres de grandeur.

Nous concluons donc que :

1) La hauteur de la barrière de potentiel que doit franchir un embryon qui se développe, est à peu près équivalente dans les cas de la nucléation homogène ou de la nucléation hétérogène.

2) Par contre, l'effet important des degrés de liberté de translation des gouttes sur la distribution à l'équilibre dans le cas homogène se retrouve de façon identique (par un terme en $i^{3/2}$) sur le temps de formation T_f. Lorsque la taille de l'embryon critique est grande (au-dessus de 2°K) T_f peut être diminué de plusieurs ordres de grandeur.

Nous pensons donc que, par suite de cet effet, les gouttes se forment vraisemblablement plus rapidement lorsqu'elles sont libres de bouger (l'origine de cet effet est, comme nous l'avons vu, la diminution de la pression de vapeur saturante d'une goutte en translation par rapport à une goutte immobile). Les comparaisons que nous avons faites supposent, comme toujours dans ce genre de modèle, que les constantes de condensation et d'évaporation ont les mêmes valeurs loin de l'équilibre qu'à l'équilibre. Notons bien enfin que la formation des gouttes par nucléation homogène n'exclue pas qu'elles soient ensuite piégées par une impureté.

Nous pouvons transformer (V.23) par exemple pour obtenir une expression qui mette bien en évidence la dépendance de T_f avec le taux S de sursaturation de la vapeur. Remarquons que S est relié à μ_1 par

$$\mu_1 = -\Phi + kT \log S \qquad (V.25)$$

(cette relation est obtenue en utilisant (IV.71), (IV.87) et la définition de S). Cette expression permet d'éliminer la sursaturation contenue dans g_{i_c} (relation (V.2)). En utilisant (IV.39) et (IV.121) nous obtenons :

$$T_f = b\, T^{9/2} (\text{Log } S)^{-13/2} \exp [a/(\text{Log } S)^2 T^3] \qquad (V.26)$$

avec

$$a = (16\pi/3n_o^2)(\sigma/k)^3 , \qquad (V.27)$$

$$b = (g_{ex}/g)\,(m_{ex}/m_o)\, n_o^5\, (k/2\sigma)^{13}\, A^{-1} . \qquad (V.28)$$

Discutons maintenant l'effet de la durée de vie finie. L'expression (V.21) doit être multipliée par le facteur F suivant (obtenu en comparant (IV.29) et (IV.110)) :

$$F = \prod_{j=2}^{i_c} [1 + (j/\tau_j l_j)] . \qquad (V.29)$$

Pour le cas inhomogène, le produit sur l'indice j commence à j = m+1 au lieu de j = 2.

Qualitativement la durée de vie s'ajoute à l'évaporation pour augmenter la possibilité de décroissance : il en résulte que la taille critique augmente ainsi que la hauteur de la barrière de potentiel. Il en résulte que le taux de sursaturation critique augmente (considérablement à basse température).

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

1) La taille m des multiexcitons liés étant de quelques paires, le terme correctif F aux expressions (V.21) et (V.22) sera à peu près le même dans les cas homogène et hétérogène, à la condition qu'en outre la durée de vie des petits systèmes soit presque identique dans les deux cas. La discussion entre nucléations homogène et hétérogène faite dans le cas de la durée de vie infinie demeure donc valable.

Si le centre de nucléation a un effet sur la durée de vie des excitons et des multiexcitons, c'est évidemment pour la diminuer. La tendance est en général qu'un défaut donnant une grande énergie de liaison (qui pourrait donc finir par abaisser la barrière de potentiel), diminue très fortement la durée de vie, donc augmente le facteur correctif F. Il ne semble pas que les gouttes se forment sur les défauts profonds (impuretés, lacunes, dislocations). La raison en est sans doute là : la recombinaison rapide des petits embryons empêche le développement d'une goutte macroscopique sur ce type de centre.

2) Les expressions (V.21) et (V.22) obtenues dans le cas de la durée de vie infinie laissent penser que, si i_c correspond à la taille d'une goutte macroscopique, il n'est pas important de connaître les paramètres des petits systèmes non stables pour calculer T_f. Dans le cas où la durée de vie est finie, T_f est multiplié par F (relation (V.29)) et contient donc explicitement certains paramètres de tous les systèmes intermédiaires entre i = 1 (ou m) et i_c. Donc, dans ce cas, il y a lieu d'être très prudent sur les résultats quantitatifs. Le calcul numérique, fait sur les expressions complètes (V.19) et (V.20), permet d'estimer l'incertitude sur le taux de sursaturation critique à un facteur 2 (au maximum).

3) Comme pour la distribution à l'équilibre les effets de la durée de vie finie sont plus marqués à basse température. Nous avons montré à la fin du chapitre précédent que la diminution de l'évaporation thermique était équivalente à un raccourcissement de la durée de vie. A cause de cela, les taux de sursaturation critique en-dessous de 2°K croissent très rapidement lorsque la température diminue. Mais ils restent très en-dessous de la valeur qui permettrait au potentiel chimique μ_1 de la vapeur d'atteindre une valeur proche de zéro. La relation (V.25) montre qu'il faudrait $S = 10^5$ à 2°K, $S = 10^{10}$ à 1°K, alors que nous calculons S = 10 et $S = 10^6$ respectivement à la condensation.

La durée de vie finie conduit à l'existence d'une taille d'équilibre stable i_s. Nous pouvons calculer le temps T_d, appelé temps de destruction, nécessaire à une goutte pour retourner

à l'état d'exciton sous l'effet des fluctuations de taille.

b) Calcul du temps de destruction T_d

Ce calcul se fait très facilement dans le formalisme de la marche aléatoire d'une goutte dans l'espace des états. Nous reprenons la relation (V.16). L'état initial est maintenant $i = i_s$ et l'état final $i = 1$ (ou zéro pour la nucléation inhomogène).

Nous introduisons la quantité positive $\Delta(i) = t(i) - t(i-1)$ et nous obtenons la relation de récurrence :

$$\Delta(i) = l_i^{-1} + (g_i/l_i)\,\Delta(i+1) \quad . \qquad (V.30)$$

Nous partons de $\Delta(2) = t(2)$ (cas homogène) ou $\Delta(1) = t(1)$ (cas inhomogène). Nous avons :

$$T_d = t(i_s) = \sum_{i=2}^{i_s} \Delta(i) \quad . \qquad (V.31)$$

L'équation (V.30) admet une infinité de solution, car contrairement au cas du calcul de T_f, la fonction $\Delta(i)$ pour la plus petite valeur de i n'est pas connue (pour croître de $i = 1$ à $i = 2$, le temps moyen est g_1^{-1}, car il y a une seule façon de gagner une paire, alors que pour décroître de $i = 2$ à $i = 1$, il y a une infinité de chemins aléatoires possibles passant par tous les états $i \gg 2$). Dans l'appendice B, nous montrons que l'équation (V.30) a une seule solution physiquement possible. La relation (V.31) permet d'obtenir T_d :

$$T_d = \sum_{i=2}^{i_s} l_i^{-1} \left[\left(\sum_{j=i}^{\infty} X_j\right)/X_i\right] , \qquad (V.32)$$

expression qui peut être comparée à (V.19). Le cas inhomogène se distingue simplement par le fait que la sommation commence à $i = 1$ et que les gouttes liées X_i' remplacent les gouttes libres X_i.

Cette expression est tout à fait spécifique au cas où la durée de vie est finie. C'est seulement dans ce cas que la distribution à l'équilibre décroît au-delà de X_{i_s} et que la série contenue dans (V.32) converge. Cela est dû à une différence importante apportée par la durée de vie à la marche aléatoire d'une goutte dans l'espace des états :

- Si la durée de vie est infinie, la marche aléatoire est transitoire. Cela signifie qu'une fois passée la taille critique la probabilité pour un embryon de repasser par un état de taille inférieure n'est pas égale à un. Le temps moyen de destruction de la goutte liquide est alors infini.

- Par contre, si la durée de vie est finie, la marche aléatoire est récurrente. La probabilité de parvenir à un état final donné est égale à un quel que soit l'état initial. Ce temps peut être très long, mais il est fini. En fait, le temps que passera une goutte dans un état donné est proportionnel à X_i, la concentration à l'équilibre (nous savons que c'est justement dans le cas où la durée de vie est finie que la distribution X_i est sommable et donc normalisable). La goutte passera un temps très long en moyenne dans les états où X_i est grand (excitons, multiexcitons dans le cas hétérogène, taille d'équilibre stable) et un temps très court dans les états où X_i est faible (taille d'équilibre instable). Mais le temps d'observation nécessaire pour vérifier cette ergodicité est le plus souvent astronomiquement long. Il a pour ordre de grandeur T_f+T_d, le temps moyen nécessaire pour que la goutte accomplisse un cycle entre l'état excitonique et la taille stable. Pour cette même raison, le système exciton-goutte n'atteint presque jamais la distribution à l'équilibre : il reste dans un état métastable, qui a une probabilité égale à un d'atteindre l'état d'équilibre, mais dans un temps qui peut être beaucoup plus long que le temps d'observation.

Le temps T_d va dépendre très rapidement du taux de sursaturation S. Nous pouvons en obtenir une expression approchée en ne gardant dans la double sommation (V.32) que le terme prépondérant :

$$T_d = l_{i_c}^{-1} \, (X_{i_s}/X_{i_c}) \quad , \qquad (V.33)$$

ce qui donne :

$$T_d = l_{i_c}^{-1} \, (i_s/i_c)^{3/2} \exp\{[\Delta g(i_c)-\Delta g(i_s)]/kT\} \times \prod_{j=i_c+1}^{i_s} [1+(j/\tau_j l_j)]^{-1} \quad . \qquad (V.34)$$

Nous pouvons faire sur cette expression les remarques suivantes :

1) Le rapport $(i_s/i_c)^{3/2}$ provient de la translation et n'existe que pour le cas homogène. T_d est donc plus grand dans ce cas que dans celui de la nucléation hétérogène. A nouveau, l'effet de la translation est de favoriser la stabilité de la phase liquide. En utilisant la loi de Thomson pour la taille instable (relation (IV.121)) et la loi de Prokrovskii pour la taille stable, il est facile de voir que T_d est multiplié par un facteur proportionnel à $(S \text{ Log } S)^{9/2}$ dans le cas homogène.

2) Nous n'avons pas voulu au chapitre précédent définir une fonction de Gibbs effective qui inclut les effets de la durée de vie, puisqu'une telle fonction $\Delta g(i)$ ne serait pas définie uniquement en fonction de paramètres de la goutte liquide calculés pour la taille i. Nous le faisons ici pour avoir une notation commode :

$$\tilde{\Delta g}(i) = \Delta g(i) + kT \sum_{j=2}^{i} [1+(j/\tau_j l_j)] \qquad (V.35)$$

(la sommation commençant à j = 1 dans le cas hétérogène). L'expression (V.34) devient alors :

$$T_d = l_{i_c}^{-1} (i_s/i_c)^{3/2} \exp\{[\tilde{\Delta g}(i_c)-\tilde{\Delta g}(i_s)]/kT\}. \qquad (V.36)$$

La fonction de Gibbs effective passe par un maximum pour $i = i_c$ et par un minimum pour $i = i_s$ et T_d est donc proportionnel (exponentiellement) à la hauteur de la barrière entre la taille d'équilibre stable et la taille d'équilibre instable. Cette hauteur augmente considérablement lorsque la sursaturation augmente et T_d ne devient inférieur au temps d'observation que très près de la taille minimum d'équilibre stable (rayon r^*).

3) L'expression (V.34) montre qu'à basse température où tout se passe comme si la durée de vie diminuait (en maintenant l'évaporation constante), le produit devient très grand et T_d peut être très diminué. Dans ce cas, T_d devient plus faible que le temps d'observation même pour un taux de sursaturation relativement important.

L'étude numérique montre même que T_d peut devenir plus court que T_f pour un certain domaine de taux de sursaturation.

c) Résultats numériques

Le calcul est fait en utilisant pour toutes les tailles les paramètres des gouttes macroscopiques. La figure V-1 présente le calcul de T_f fait à l'aide de la relation complète (V.19) et à l'aide de la relation approchée (V.2) dans le cas homogène à 2°K. La figure V-2 présente la même comparaison pour T_d (relations (V.32) et (V.33)) dans les mêmes conditions. L'effet de la durée de vie finie est également indiqué (respectivement relations (V.29) et (V.34)).

La figure V-3 montre la différence entre le cas de la nucléation homogène et le cas de la nucléation hétérogène (relations (V.19) et (V.20) avec le facteur correctif pour la durée de vie - relation (V.29)).

Ensuite les figures V-4 à V-6 présentent dans le cas homogène le calcul de T_f et T_d pour différentes températures. Le temps d'observation est indiqué. La courbe d'équilibre est indiquée sur la figure pour montrer à quels rayons correspondent les seuils.

V.3. LE MODELE DE SILVER : RELAXATION ENTRE GOUTTES ET MULTIEXCITONS

R.N. Silver [77] a été le premier à écrire le système d'équations cinétiques permettant de calculer la distribution de taille des gouttes à l'équilibre. Il traite le cas de gouttes liées à un centre de nucléation. Pour étudier les propriétés dynamiques du système excitons-gouttes liées, il n'est pas possible comme nous l'avons vu au début de ce chapitre d'étudier l'ensemble du système d'équations différentielles. Silver [79] réduit l'ensemble du système à deux états :

1) Tous les éléments de taille comprise entre zéro et $i = i_c$ sont regroupés sous le nom de complexes multiexcitoniques, notés X_C (C comme complexes).

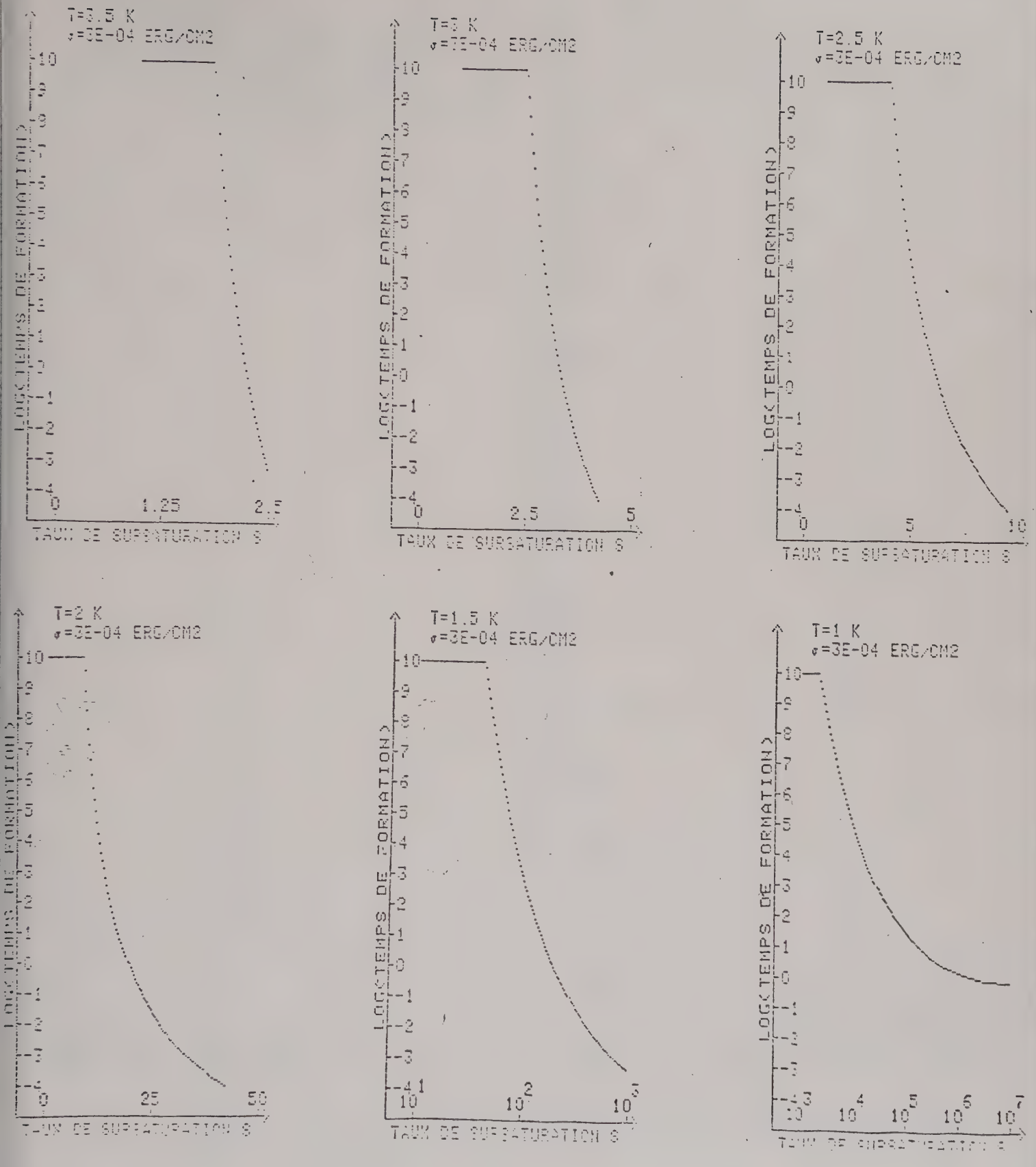


FIGURE V-1 : Le temps T_f de formation des gouttes en fonction du taux de sursaturation pour différentes températures (cas de la nucléation homogène).

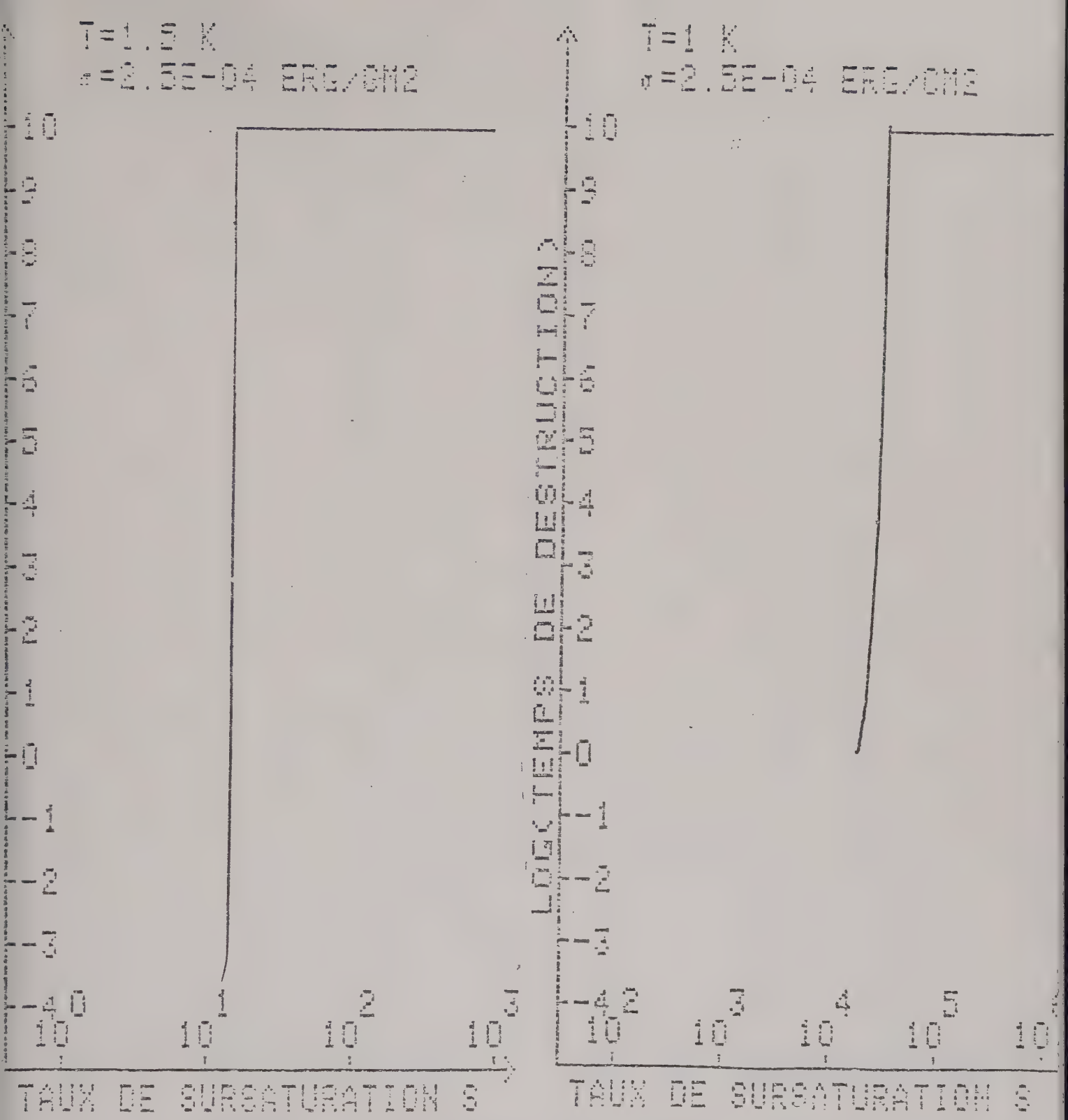


FIGURE V-1 : variation du temps de destruction des gouttes dans le cas homogène en fonction du taux de sursaturation pour T =1 °K et T =1,5 °K.

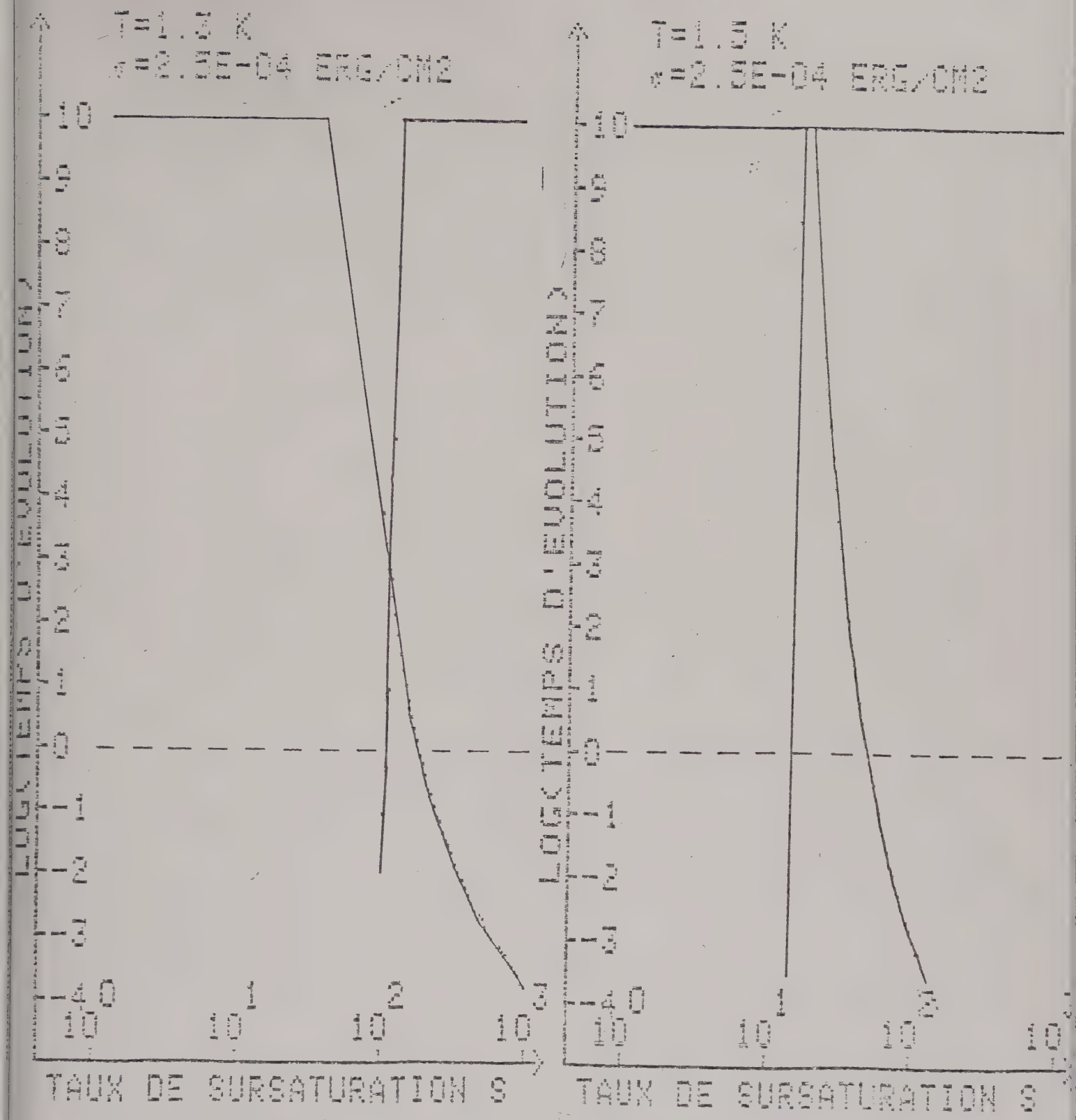


FIGURE V-3 : Variations de T_f et T_d en fonction du taux de sursaturation à deux températures pour lesquelles la condition d'égalité de ces deux temps a lieu à une valeur supérieu au temps d'observation indiqué en pointillé. Le seuil descendant n'est donc pas plus sursaturé que ne l'impose le modèle d'équilibre et il y a do l'hystérésis.

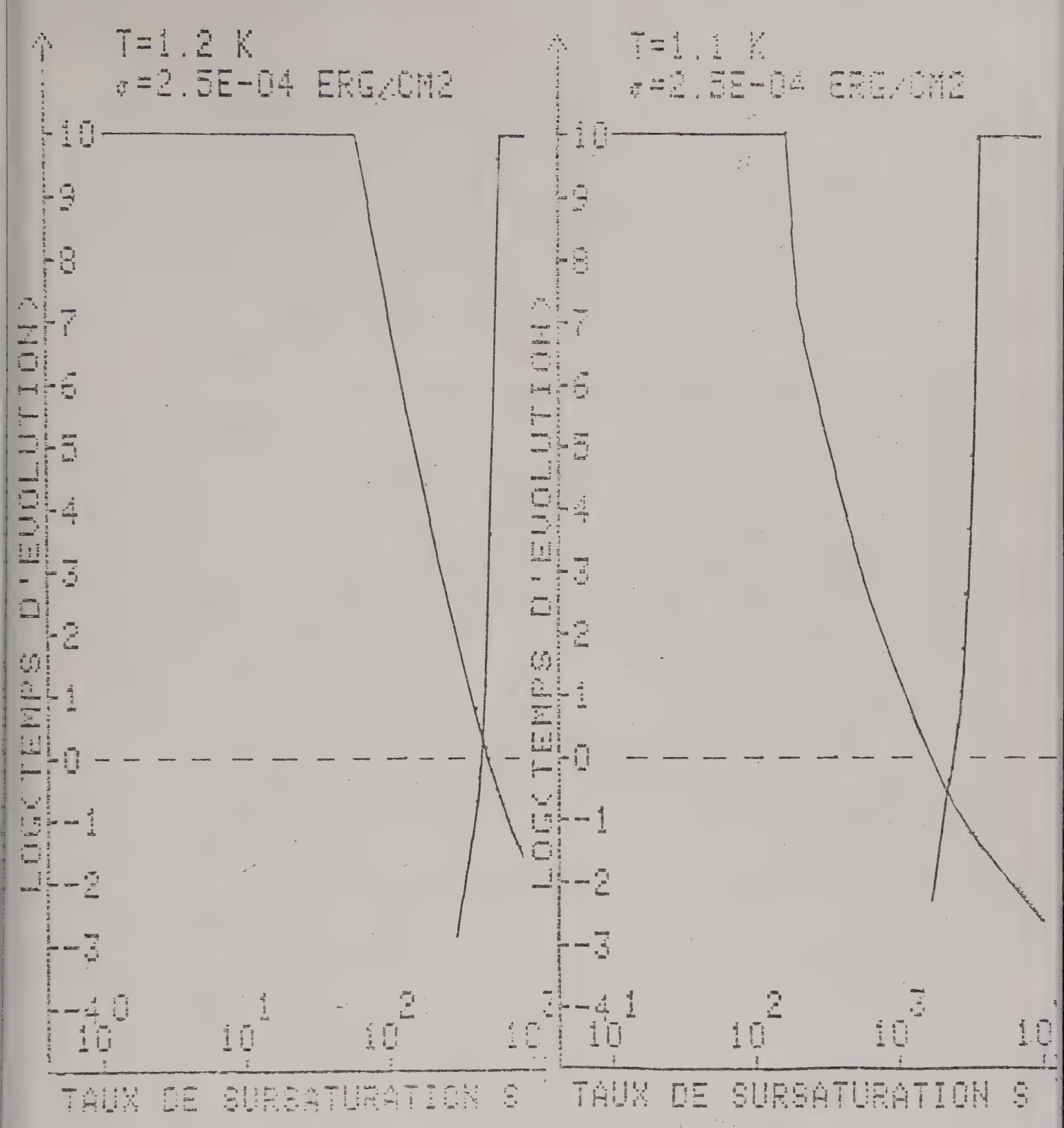


FIGURE V-4 : Variation de T_f et T_d en fonction du taux de sursaturation à deux températures pour lesquelles la condition d'égalité entre ces deux temps a lieu à une valeur de l'ordre de grandeur ou inférieure au temps d'observation (indiqué en pointillé). Les deux seuils deviennent égaux et il n'y a plus d'hystérécis.

2) Tous les éléments de taille supérieure à i_c sont appelés gouttes, notés X_D (D comme drops).

Il est supposé qu'à l'intérieur de chacun de ces deux sous-systèmes, les temps de relaxation sont très rapides par rapport au temps d'équilibe entre X_C et X_D. La distribution de taille est donc la distribution à l'équilibre, séparément pour l'ensemble des éléments constituants respectivement X_C et X_D.

Les équations cinétiques s'écrivent le plus simplement possible :

$$\begin{aligned} dX_C/dt &= -gX_C + lX_D \\ dX_D/dt &= gX_C - lX_D \end{aligned} \qquad (V.37)$$

Il s'agit de calculer g et l en fonction des paramètres du système complet excitons-gouttes de diverses tailles. Une première relation est obtenue de manière évidente en écrivant la condition d'équilibre :

$$gX_C = lX_D \quad . \qquad (V.38)$$

Le système (V.37) admet deux valeurs propres :
- $\lambda = 0$, correspond à l'état d'équilibre,
- $\lambda = l+g$, est l'inverse du temps de relaxation cherché entre X_C et X_D.

Pour la condition initiale : t=0, X_C=1, X_D= 0, la solution de (V.37) s'écrit :

$$X_C = [l+g\ e^{-(l+g)t}]/(l+g) \quad , \quad X_D = 1 - X_C \ . \qquad (V.39)$$

Alors que pour : t=0, X_C=0, X_D=1, on a :

$$X_C = [l-l\ e^{-(l+g)t}]/(l+g) \quad , \quad X_D = 1 - X_C \ . \qquad (V.40)$$

Nous constatons donc que c'est le même temps $(l+g)^{-1}$ qui décrit la formation ou la destruction d'une goutte, alors que dans notre modèle nous avons deux temps très différents, T_f et T_d. Le fait de simplifier le problème à deux espèces ne laisse qu'une seule valeur propre non nulle et donc qu'un seul temps de relaxation.

Silver cherche donc à montrer que toutes les espèces X_i tendent vers leur concentration à l'équilibre avec la même

constante de temps. Il calcule pour cela les moments temporaux de la distribution de probabilité à tous les ordres (il se trouve que ce calcul peut être fait exactement). Il semble que des approximations justifiées permettent d'obtenir entre les moments temporaux de différents ordres une relation de récurrence compatible avec l'existence d'un temps de relaxation unique et Silver obtient ce temps qu'il identifie avec $(l+g)^{-1}$.

La relation (V.38) permet de calculer l et g. Il ne m'est pas possible d'exprimer le résultat de Silver avec mes notations, car la relation donnée par Silver entre la probabilité d'occupation d'un centre par une goutte de taille i et la fonction de Gibbs généralisée n'est pas homogène. En tout cas, g^{-1} et l^{-1} ne s'identifient pas avec T_f et T_d, mais ont un comportement similaire en fonction du taux de sursaturation S. Donc, le temps de relaxation de Silver $(l+g)^{-1}$ se comporte comme la moyenne harmonique de T_f et T_d : c'est un temps "réduit", plus court que le plus court des deux temps.

La figure V-7 permet de constater que ce temps est donc plus court que le temps d'observation pour des sursaturations légèrement supérieures à S^* correspondant au rayon d'équilibre minimum r^*, puis pour les sursaturations supérieures à S_c. Dans la région intermédiaire entre ces deux zones, le temps de relaxation est plus grand que le temps d'observation. Silver en déduit qu'il y a métastabilité uniquement pour un domaine limité de densité d'excitons, alors que nous concluons d'après notre modèle qu'il y a métastabilité dès que T_d+T_f (et non la moyenne harmonique) est supérieur au temps d'observation.

Le désaccord entre les deux modèles a lieu lorsque T_d et T_f (ou l^{-1} et g^{-1}) sont très différents l'un de l'autre. La relation (V.38) montre que, dans ce cas, X_C et X_D sont très différents l'un de l'autre. De même, les formules approchées de T_d et T_f (relations (V.21) et (V.33)) conduisent à la relation

$$X_1/T_f = X_{i_S}/T_d \quad , \qquad (V.41)$$

compte tenu du fait qu'à la taille critique, $l_{i_c} = g_{i_c}$.

Si l'équilibre pouvait être atteint, il y a ou très peu de gouttes (pour S très légèrement supérieur à S^*) ou très peu d'excitons (pour $S > S_c$). Que les deux modèles diffèrent pour ces valeurs de la sursaturation n'est donc pas vraiment important. Nous reviendrons toutefois sur cette question dans la dernière partie de ce chapitre.

V.4. LE MODELE DE WESTERWELT : FLUX DE CONDENSATION

Pour calculer le taux de sursaturation critique d'une vapeur classique (durée de vie infinie des particules), Becker et Döring [71] calculent un flux de condensation (nombre de particules qui se condensent par unité de volume et de temps). Westerwelt [76] a utilisé l'expression du flux de Becker et Döring en modifiant le coefficient d'évaporation pour tenir compte de la durée de vie finie des paires électron-trou. Dans cette théorie, les gouttes de liquide sont immobiles.

Becker et Döring obtiennent ce flux en montrant qu'il existe une solution stationnaire pour les réactions (IV.50) qui décrivent la condensation, qui n'est pas la solution de l'équilibre thermodynamique et qui correspond à une vitesse de réaction non nulle. D'après la définition (IV.52), la variation totale de X_i due aux deux réactions qui font intervenir les gouttes de cette taille est :

$$dX_i/dt = w_{i-1} - w_i \quad \text{pour tout } i > 1 \ . \qquad (V.42)$$

A l'équilibre thermodynamique, toutes les vitesses de réaction w_i sont nulles. Mais il est évident qu'il existe à priori une autre solution stationnaire :

$$w_i = J \quad \text{(pour tout i)} \qquad (V.43)$$

avec J différent de zéro. Si J est positif, nous avons un flux de condensation. L'expression de la vitesse de réaction s'écrit avec les notations de ce chapitre :

$$w_i = g_i X_i - l_{i+1} X_{i+1} \qquad (V.44)$$

où l_i et g_i sont donnés en (V.2). Nous notons maintenant la distribution à l'équilibre $\bar{X}_i$. Nous avons donc :

$$g_i \bar{X}_i = l_{i+1} \bar{X}_{i+1} \ . \qquad (V.45)$$

Les relations (V.43), (V.44), (V.45) permettent d'écrire :

$$J/g_i\bar{X}_i = X_i/\bar{X}_i - X_{i+1}/\bar{X}_{i+1} \quad . \qquad (V.46)$$

A une vitesse de réaction J indépendante de i va correspondre une distribution stationnaire X_i. Supposons que les conditions aux limites suivantes sont vérifiées :

$$\begin{aligned} X_1 &= \bar{X}_1 \\ X_m &= 0 \end{aligned} \qquad (V.47)$$

où m est une taille choisie arbitrairement. Nous pouvons alors calculer J, qui sera noté dans ce cas J^+ :

$$J^+ = \left[\sum_{i=1}^{m-1} (g_i\bar{X}_i)^{-1}\right]^{-1} \quad . \qquad (V.48)$$

Si la durée de vie est infinie (cas de la théorie de Becker et Döring), la distribution à l'équilibre tend vers l'infini au-delà de la taille critique i_c. Si m est choisi grand devant i_c, le flux J^+ obtenu par l'expression (V.48) devient indépendant du choix de m. Cette théorie suppose qu'après un temps d'induction le distribution du système est la distribution stationnaire correspondant aux conditions aux limites (V.47) et qu'ensuite la condensation a lieu avec le flux J constant. La forte dépendance de J^+ avec le taux de sursaturation permet de calculer le taux de sursaturation critique.

Dans le cas où la durée de vie est finie, $\bar{X}_i$ décroît vers zéro lorsque i est plus grand que la taille d'équilibre stable i_s. Lorsque m est choisi au-delà de cette taille, la série entre crochets dans l'expression (V.48) diverge et J tend donc vers zéro. Les conditions aux limites (V.47) correspondent en effet à prendre $X_m \sim \bar{X}_m$. Lorsque la durée de vie est finie, J dépend donc du choix de m. Westerwelt a décidé de choisir $m = i_s$.

Au-dessus de 2°K, le rayon stable est très supérieur au rayon instable. Il est donc possible de choisir m entre ces deux tailles et J^+ sera constant dans un grand domaine, même pour de faibles taux de sursaturation. La théorie de Becker et Döring peut donc s'appliquer au cas des gouttes de plasma électron-trou et ce n'est pas étonnant, car dans ce domaine

de température les effets de la durée de vie finie sont faibles (figure V-8).

En-dessous de 2°K, au contraire, tout se passe comme si la durée de vie devenait plus courte. Le rayon stable se rapproche du rayon instable et la valeur du flux J^+ dépend arbitrairement du choix de m, ce qui limite la précision du taux de sursaturation critique prédit par le modèle (figure V-9).

Il est intéressant de comparer J avec l'expression (V.19) obtenue pour T_f. Dans les deux cas, les termes prépondérants proviennent des valeurs de i voisines de la taille critique i_c. La somme sur les X_j dans (V.19) peut donc être remplacée par X_1, sachant que la somme sur i peut être tronquée avant i_c (si i_c et i_s sont bien séparés). Nous obtenons donc :

$$T_f \sim X_1/J^+ \qquad (V.49)$$

au-dessus de 2°K. La valeur critique de J est choisie en considération de la sensibilité de la détection de la phase condensée, soit

$$J^+ T_{exp} = N_{min} \qquad (V.50)$$

où T_{exp} est le temps d'observation, N_{min} est le nombre minimum de paires détectables. Or au seuil $T_f = T_{exp}$, comme N_{min} n'est pas très différent de X_1 vers 2°K, les deux théories sont cohérentes. A plus haute température, le taux de sursaturation critique de Westerwelt sera un peu plus bas que le mien, mais la différence est insignifiante, vu la dépendance très rapide de J avec S. A température plus basse que 2°K, la différence provient principalement du choix arbitraire de m. Mais dans ce domaine de température, l'utilisation des paramètres des gouttes macroscopiques limite la précision des prédictions numériques.

Westerwelt a également utilisé l'expression (IV.46) pour envisager le cas où le flux pouvait être négatif. En prenant les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} X_1 &= 0 \\ X_{i_s} &= N/\Delta\nu_s \end{aligned} \qquad (V.51)$$

où N est le nombre de gouttes. Leur taille est supposée avoir une distribution gaussienne de largeur $\Delta\nu_s$.

La valeur absolue du flux J^- est :

$$J^- = J^+ \, (N/\bar{X}_{i_s} \Delta\nu_s) \qquad (V.52)$$

où J est donné par (V.58) (avec $m = i_s$). Le facteur multiplicatif de J diminuant très rapidement avec le taux de sursaturation S, J^- diminue très rapidement (alors que J^+ augmente). L'expression de J^- est très différente de celle de T_d (relation (V.32)) qui ne s'exprime qu'en fonction de données à l'équilibre (puisque T_d est le temps de destruction d'une goutte considérée individuellement).

La relation (V.52) montre bien qu'à l'équilibre ($X_{i_s} = \bar{X}_{i_s}$) les flux J^+ et J^- sont égaux, puisque $J = J^+ - J^- = 0$. Dans ce cas, la comparaison avec (V.41) donne :

$$J^- = X_{i_s}/T_d \quad . \qquad (V.53)$$

Westerwelt suppose que, lorsque les conditions aux limites sont :

$$\begin{aligned} X_1 &= \bar{X}_1 \\ X_{i_s} &= N/\Delta\nu_s \end{aligned} \qquad (V.54)$$

une distribution stationnaire s'établit rapidement et que le flux total est $J = J^+ - J^-$. Suivant la valeur de N choisie dans (V.54), le flux J peut être positif ou négatif.

V.5. COMPARAISON ENTRE LES MODELES

Le modèle de la marche aléatoire dans l'espace des états ramène le problème du seuil de condensation ou de destruction des gouttes à la connaissance de l'espérance des temps d'évolution d'une seule goutte. Or, en ce qui concerne la prédiction du seuil J^+ par exemple, un grand nombre de gouttes peuvent commencer presque simultanément à se former et il suffit qu'un petit nombre d'entre elles puisse franchir la taille de l'embryon critique pour qu'apparaisse une quantité détectable de liquide. Le modèle à une goutte donne un résultat correct si l'écart quadratique moyen de la distribution de probabilité des temps de formation est faible.

Il est extrêmement difficile de calculer cet écart quadratique (contrairement aux espérances, l'écart quadratique

dépend du temps de discrétisation h du modèle et il faudrait prendre la limite des expressions trouvées pour $h \to 0$). Le seul cas qui peut être calculé exactement consiste à prendre $g_i = g$ constant et $l_i = 0$ (pour tout i) et correspond à un processus de Poisson (pour un tel processus l'écart quadratique est égal à l'espérance). Il est vraisemblable que dans le cas des gouttes où les coefficients l_i ne sont pas nuls, il soit très peu probable de former une goutte dans un temps très inférieur à T_f.

Pour faciliter la comparaison, notons ici T_f la constante de temps du modèle de Silver. Ce modèle considère le nombre total de paires condensées, sans distinguer le nombre de gouttes et la taille des gouttes. Dans ce modèle, si N gouttes commencent à se former simultanément, une seule goutte (ou le nombre de paires équivalent à une seule goutte) se forme en un temps T_f/N. Mais si c'est ce temps qui est utilisé, le taux critique de sursaturation est beaucoup trop faible pour expliquer les résultats expérimentaux.

Notons qu'avec notre modèle, si nous voulons décrire l'évolution du système entre une excitation G_1 et une excitation G_2, nous pouvons calculer le temps d'évolution entre la taille d'équilibre correspondant à G_1 et celle correspondant à G_2 et bien distinguer le fait que ce temps est en général beaucoup plus court que le temps de destruction ou le temps de formation d'une goutte. C'est ce qui se passe par exemple lorsque G varie en diminuant entre les valeurs correspondant à J^+ et J^- : le nombre de gouttes doit rester à peu près constant (sauf tout près de J^-) et le rayon doit diminuer. Ceci est bien en accord avec les mesures qui ont pu être faites [20].

Dans le modèle de Westerwelt, outre les problèmes qu'il y a à définir correctement un flux à basse température et le fait qu'il faille choisir un nombre de gouttes supérieur à la valeur à l'équilibre pour obtenir un flux négatif, se pose comme dans le modèle de Becker et Doring la question de savoir en combien de temps s'établit la distribution stationnaire de non-équilibre qui permet d'avoir une valeur de J constant. Il ne faut pas oublier en effet comme semble le faire M. Combescot [39]

que J ne dépend pas uniquement de X_1 ($= n_{ex}$) mais de toute une distribution.

Le point important est que tous ces modèles calculent une grandeur dont la variation très rapide avec S fait qu'elle constitue un bon critère pour savoir quand la nucléation ou la destruction des gouttes peut avoir lieu. Les expériences ne se font pas avec une précision suffisante pour qu'un palmarès puisse être établi entre ces théories. Il faudrait que la source d'excitation soit extrêmement stabilisée pour être sûr que la nucléation ait lieu vraiment à l'excitation J mesuré et non sur un pic de bruit (si les fluctuations sont de quelque pour cent).

Le modèle de la marche aléatoire permet toutefois de calculer plus de quantités, de façon parfaitement adapté au cas d'un liquide à durée de vie finie et en donnant une bonne vision physique du phénomène qui se passe.

Chapitre VI

INTERPRETATION DES MESURES DE SEUIL

VI.1. INTRODUCTION

L'étude expérimentale présentée au chapitre III a permis de trouver les conditions dans lesquelles les seuils peuvent être mesurés. Le seuil J^- n'est pas perturbé par le vent de phonons lorsque l'excitation est relativement homogène et que le montage de l'échantillon ne provoque pas une propagation de phonons hors équilibre dans une direction privilégiée. La mesure de J^+ dans tout le domaine de température et celle de J^- au-dessous de 2°K ont la même dépendance avec la température lorsque l'excitation est fortement absorbée en surface et que l'échantillon est monté conventionnellement sur un porte-échantillon bon conducteur de la chaleur.

Dans le système de coordonnées Log $JT^{-3/2}$ en fonction de T^{-1}, les variations de J^- et J^+ sont linéaires : les pentes respectives sont 23°K (2 meV) et 18°K (1,5 meV). A plus basse température, la diminution des seuils est moins rapide. Il est très peu vraisemblable que cet effet puisse être attribué à une différence de température entre les gouttes et le bain d'hélium dans lequel l'échantillon est immergé. L'énergie de liaison d'une paire condensée est de 2 meV par rapport à l'état fondamental de l'exciton. Mais à ces températures, le temps de collision du liquide plasma électron-trou dégénéré est beaucoup plus court que la durée de vie (40 µs) des paires condensées. L'expérience du chapitre suivant permet de mesurer un temps de collision $\tau = 7\times10^{-9}$s à 1,8°K. Par ailleurs, la puissance d'excitation utilisée aux seuils est très faible et l'échantillon est

suffisamment grand pour être assuré qu'il n'y a pas de différence de température notable entre le réseau et le bain d'hélium (de plus, à ces températures, l'hélium superfluide est un excellent conducteur thermique).

Nous supposons que jusqu'au seuil la densité d'excitons est proportionnelle à l'intensité de l'excitation. Nous cherchons donc à expliquer la dépendance en température des densités n^+ et n^- aux seuils de formation et de destruction des gouttes. Nous ne mesurons pas la densité absolue du gaz d'excitons photocréé. Une telle estimation serait très imprécise, tout particulièrement en excitation de surface :

1) La recombinaison de surface n'est pas connue quantitativement et dépend beaucoup de l'état de surface de l'échantillon (surface "etchée" ou non).

2) La longueur de diffusion des excitons n'est pas non plus connue avec précision (~ 1 mm) et dépend de la pureté de l'échantillon.

En excitation homogène, il est nécessaire de connaître la durée de vie des excitons pour estimer correctement leur densité. Cette durée de vie est difficile à mesurer et peut varier considérablement d'un échantillon à l'autre (de 1 µs à 10 µs). Notons qu'en excitant un même échantillon avec le même nombre de photons en excitation homogène et en excitation de surface, le signal de luminescence est beaucoup plus important dans le premier cas. Nous en déduisons que le phénomène de recombinaison de surface est important.

L'estimation grossière de la densité est en accord avec l'interprétation des seuils, mais nous ne pouvons pas vérifier la validité des modèles de nucléation des gouttes à partir de cette quantité.

Ce chapitre s'organise de la manière suivante. Au-dessus de 2°K, la durée de vie finie des paires condensées affecte peu les seuils. L'étude de J^- permet d'avoir une mesure thermique de l'énergie de liaison moyenne par paire électron-trou dans les gouttes. Dans ce domaine de température, la taille des embryons critiques n'est pas trop faible (les paramètres des gouttes macroscopiques peuvent donc être utilisés), les

prédictions des théories de nucléation peuvent donc être quantitativement étudiées. A plus basse température, la durée de vie finie impose une sursaturation importante sur les deux seuils. La taille des embryons critiques est trop petite pour que les calculs puissent être précis. Mais nous pouvons expliquer la disparition de l'hystérésis et de la métastabilité.

VI.2. RESOLUTION DU PROBLEME DU Φ THERMIQUE ET DU Φ SPECTROSCOPIQUE

L'énergie de liaison des paires condensées peut être mesurée à partir de l'étude du spectre de luminescence des gouttes et des excitons comme le montre la figure III-3. Le résultat est Φ_S = 2 meV, appelé valeur spectroscopique de l'énergie de liaison.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre III, sans précaution particulière, aucun effet d'hystérésis n'est observé. La loi de Pokrovskii (relation (IV.120)) prédit un seuil de condensation à la densité d'excitons $n_{ex} = n_{ex}^{th}$ où n_{ex}^{th} est la densité de saturation donnée en (IV.87). Cette dernière expression montre que Log $n_{ex}^{th} T^{-3/2}$ varie linéairement en T^{-1} avec une pente égale à l'énergie de liaison. La pente observée de 18°K conduisait à Φ_{th} = 1,5 meV, appelé à l'époque valeur thermique de l'énergie de liaison.

L'écart entre Φ_S et Φ_{th} était plus grand que les incertitudes expérimentales. De nombreuses explications ont été proposées pour expliquer cette différence. Par exemple, selon Hensel [80], dans la mesure de Φ_{th} interviennent des paires proches de la surface de la goutte, qui ont par conséquent une énergie de liaison plus faible.

L'étude de la variation en température du rayon r*, taille minimum d'équilibre stable résultant de la loi (IV.122) décrivant l'équilibre d'une goutte avec la vapeur, donnait [20] de bons accords avec les résultats expérimentaux en utilisant Φ_S, ce qui mettait déjà en doute l'interprétation de Φ_{th}.

Maintenant nous avons réussi à observer de l'hystérésis au-dessus de 2°K (figure III-9). L'étude du temps de destruc-

tion T_d (figure V-2) montre que dans ce domaine de température, $n^- \simeq n_{ex}(r^*)$. D'après la loi (IV.122), $n_{ex}(r^*) \simeq n_{ex}^{th}$ au-dessus de 2°K.

La mesure de la variation de Log $J^- T^{3/2}$ en fonction de T^{-1} doit donc bien conduire à l'énergie de liaison Φ des paires condensées. C'est bien ce que donne nos résultats. Il n'y a donc pas de désaccord entre la mesure spectroscopique de Φ et la mesure thermique.

VI.3. ETUDE DU SEUIL DE NUCLEATION

La pente de la variation du seuil J^+ est par contre plus faible que l'énergie de liaison des paires condensées. Cela montre donc que la sursaturation critique au seuil augmente lorsque la température diminue.

Le temps de formation T_f des gouttes, calculé avec le modèle de la marche aléatoire des embryons dans l'espace des états, est donné par les expressions (V.19) (cas de la nucléation homogène) et (V.20) (cas de la nucléation inhomogène). Nous pouvons calculer la sursaturation critique en fonction de la température en fixant la valeur de T_f. La dépendance de T_f avec S est si rapide que la valeur exacte de ce choix est peu importante. Nous choisissons T_f = 1 seconde, compte tenu de la vitesse à laquelle l'intensité de l'excitation varie dans nos expériences.

Nous pouvons prendre comme paramètre l'énergie de surface. A température suffisamment éloignée du point critique ($T_c \simeq 6{,}5$°K pour les gouttes dans le Germanium), l'énergie de surface diminue lorsque la température augmente selon la loi :

$$\sigma(T) = \sigma \left[1-(T/T_c)^2\right] \quad .$$

Même le taux de sursaturation critique dépend très fortement de l'énergie de surface et des paramètres de l'embryon critique, le tableau ci-contre montre que la précision qui peut être espéré pour l'énergie de surface est limitée par l'imprécision des paramètres des petits embryons. (Nous avons insisté au chapitre précédent sur le fait que cette dépendance est plus grande lorsque la durée de vie est finie).

Nous avons à expliquer à la fois la pente de la variation de J^+ et le taux de sursaturation mesuré. Ceci peut être fait dans le cas homogène et dans le cas hétérogène. Nous avons vu que la liberté de translation des gouttes diminue plus fortement le temps de formation que ne peut le faire une éventuelle diminution par un centre de nucléation de la barrière de potentiel à franchir. Cet effet favorable pour la nucléation homogène est d'autant plus grand que la température est élevée et que la taille de l'embryon critique est grande.

Les autres théories de nucléation ayant complètement ignoré l'effet de l'énergie de translation des gouttes, nous présentons les résultats du calcul dans les deux cas. Le meilleur accord aux mesures expérimentales est présenté sur les figures VI-1 et VI-2. L'énergie de surface obtenue dans le cas de la nucléation homogène est évidemment légèrement plus grande. Nous obtenons :

- Cas homogène :

$$\sigma = (3,1 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ erg/cm}^2$$

- Cas hétérogène :

$$\sigma = (2,8 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ erg/cm}^2$$

L'incertitude indiquée provient d'une estimation de l'effet possible des petits embryons. La mesure de l'énergie de surface par excitation résonnante des modes capillaires (voir chapitre suivant) nous donne $\sigma = 3 \times 10^{-4}$ erg/cm^2.

Le cas de la nucléation hétérogène a été fait pour des centres de nucléation constitués par des donneurs neutres, pour lesquels la valeur calculée de l'énergie de liaison des gouttes est 7 meV. Nous avons déjà discuté le fait qu'il est peu probable que des impuretés plus profondes (dislocations ou lacunes) puissent servir de centre de nucléation. Lorsque l'embryon critique a une taille macroscopique comme c'est le cas dans ce domaine de température, l'énergie de surface n'est pas modifiée par la liaison au centre de nucléation.

Nous trouvons donc que la nucléation des gouttes se fait au-dessus de 2°K plus vraisemblablement de manière homogène que grâce à des donneurs neutres. Cette conclusion ne provient pas du meilleur accord obtenu avec l'énergie de surface mesurée indépendamment, mais parce que, à énergie de surface donnée, l'énergie de liaison au centre de nucléation diminue moins fortement le taux de sursaturation critique que les degrés de liberté de translation (c'est pourquoi l'hypothèse de la nucléation inhomogène conduit à une énergie de surface plus faible).

Mais si les gouttes étaient libres, il ne pourrait pas y avoir de l'hystérésis pendant des temps aussi longs que ceux qui sont observés. Les collisions entre gouttes feraient perdre la mémoire du cycle de l'excitation. La variation de J^- observée dans la configuration traditionnelle (figure III-7) pouvait provenir de ces collisions. Mais nous avons montré que ce n'est pas le cas.

Il se peut que la charge éventuelle des gouttes ou la répulsion que le vent de phonons exerce entre elles réduise la section efficace des collisions entre gouttes. Il est plus probable qu'elles soient piégées par une impureté, ce qui n'est pas incompatible avec le fait qu'elles puissent être nuclées de façon homogène.

Westerwelt [81] a montré qu'effectivement vers 2°K que la constante de diffusion des gouttes est très faible mais non nulle. Les gouttes pourraient passer lentement d'un piège à l'autre. De l'activation thermique de cet effet Westerwelt déduit une énergie de liaison de ~ 3 meV.

Cette valeur est faible (la valeur théorique pour les donneurs est 7 meV [40]) et ces pièges ont peu de chance de pouvoir être des centres de nucléation, selon la théorie que nous avons établie pour comparer nucléation homogène et nucléation hétérogène.

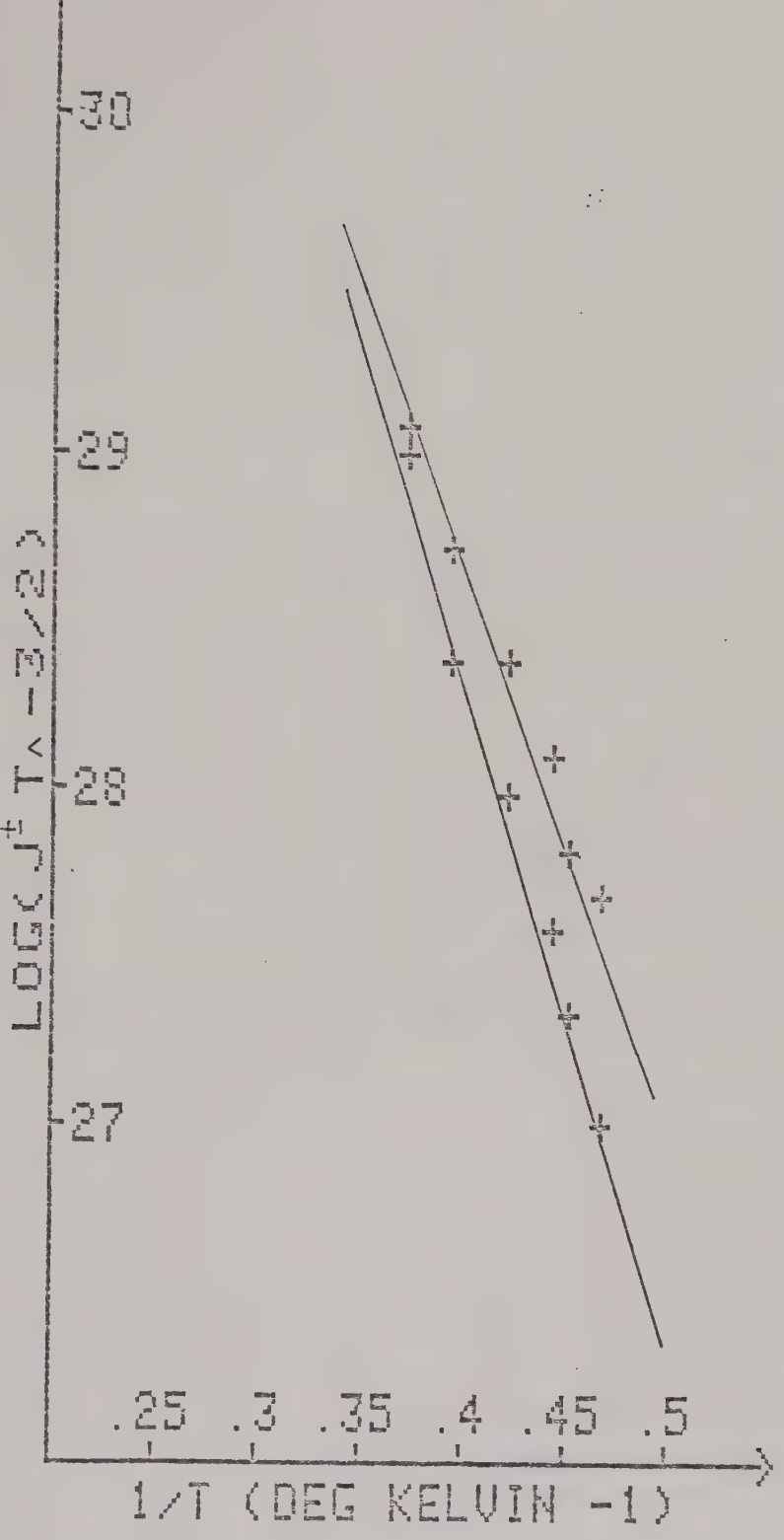


FIGURE VI-2 :Variation des seuils J^+ et J^- en fonction de la température. Les croix représentent les résultats expérimentaux en excitation "homogène" et les traits pleins sont les prédiction du modèle théorique (cas de la nucléation hétérogène avec une énergie de liaison de 7 meV au piège) pour une énergie de surface de $1,8 \times 10^{-4}$ erg/cm2.

σ (erg/m^2)	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2
$x_m = 3$	18.1 (3.8)	17.6 (4.7)	17.0 (6.0)	16.4 (7.7)	15.9 (9.8)				
$x_m = 5$		18.0 (4.0)	17.6 (5.0)	17.2 (6.2)	16.6 (8.0)	15.7 (9.2)			
$x_m = 10$			18.3 (4.0)	17.9 (4.7)	17.4 (5.7)	17.0 (7.0)	16.5 (8.7)	16.0 (10.1)	
$x_m = 15$				18.3 (4.1)	17.9 (5)	17.5 (5.7)	17.0 (7.2)	16.4 (8.9)	15.9 (10.5)
$x_m = 20$					18.2 (4.2)	17.9 (5.0)	17.5 (6.0)	17.1 (7.5)	16.5 (9.1)
$x_m = 25$						18.1 (4.6)	17.8 (5.5)	17.4 (6.4)	17.2 (7.6)

TABLEAU VI-1 : La pente de la variation de $\mathrm{Log}(J^{+}T^{-3/2})$ en fonc
tion de T^{-1} est calculée entre 4 °K et 2 °K pour différentes
valeur de l'énergie de surface en variant x_m ,la taille de
l'embryon initial du calcul (m est le nombre de paires électron
trou). Ce tableau a pour but de montrer que la grande sensibil
de cette pente en fonction de l'énergie de surface ne permet pa
pour autant de déterminer cette quantité avec précision dans la
mesure où les paramètres des petits embryons sont inconnus (dan
ce calcul, pour x inférieur à x_m la durée de vie a été réduite
d'un facteur 10,c'est à dire de l'ordre de grandeur de celle de
l'exciton libre).

VI.4. EFFET DE LA DUREE DE VIE SUR LES SEUILS

Nous avons montré qu'en-dessous de 2°K les effets de la durée de vie deviennent plus importants sur les propriétés d'équilibre et d'évolution du système. Nous sommes loin de l'équilibre thermodynamique même pour des gouttes de petite taille.

Les figures V-4 à V-6 montrent que, lorsque la température diminue, le temps de destruction T_d commence à devenir court pour des sursaturations pourtant plus élevées que S^* (sursaturation correspondant au minimum de la loi d'équilibre d'une goutte avec la vapeur). Le seuil de destruction des gouttes diminue donc moins rapidement que la densité d'excitons correspondant à S^*.

Pour des températures encore plus basses, la sursaturation pour laquelle $T_d(S) = T_f(S)$ correspond à des temps de formation et de destruction de l'ordre de grandeur du temps d'observation (et non plus très supérieurs). Le système va donc pouvoir atteindre l'état d'équilibre. Il n'y a plus ni métastabilité ni hystérésis.

La disparition de l'hystérésis est effectivement observée vers 1,4°K. Les calculs donnent un bon accord avec cette valeur.

Mais la taille des embryons critiques étant très faible en-dessous de 2°K, nous ne pensons pas qu'il soit sérieux d'essayer d'expliquer exactement la dépendance de J^+ et J^- en fonction de la température dans ce domaine.

Le point important et original est que la durée de vie finie conduit à diminuer très fortement la taille maximale des gouttes à basse température, et donc à permettre leur destruction par fluctuations. Les gouttes ne peuvent exister de manière stable qu'à des sursaturations très élevées. Près du seuil, l'état d'équilibre stationnaire du système excitons-gouttes peut être effectivement atteint en des temps courts. Cet état d'équilibre est très éloigné de l'état d'équilibre thermodynamique.

Chapitre VII

MESURE DE L'ENERGIE DE SURFACE DES GOUTTES PAR EXCITATION ULTRASONORE DES MODES CAPILLAIRES

VII.1. L'ENERGIE DE SURFACE DES GOUTTES : EFFETS THERMODYNAMIQUES ET EFFETS MECANIQUES

L'énergie de surface des gouttes est une quantité physique fondamentale qui intervient dans les grandeurs thermodynamiques qui déterminent l'équilibre entre phases. Elle donne lieu à des effets importants.

1) La contribution de l'énergie de surface au potentiel chimique total par paire condensée rend ce potentiel dépendant de la taille de la goutte :

$$\mu(r) = \mu_v + (2\sigma/rn_o) \quad . \qquad \text{(VII.1)}$$

L'énergie des photons émis lors de la recombinaison radiative d'une paire condensée est maximale à 0°K lorsque l'électron et le trou sont à leur quasi-niveau de Fermi respectif. Dans ce cas, la goutte reste dans son état fondamental après la recombinaison. L'énergie de ces photons est donc égal à $\mu(r)$, diminuée de l'énergie du phonon qui participe à la transition. La dépendance de $\mu(r)$ avec r donne une dépendance de la position spectrale de la raie de luminescence de la goutte avec la taille de celle-ci.

Cet effet est observable et a été étudié en détail [20]. Il ne permet pas une mesure de l'énergie de surface mais conduit plutôt à une méthode de mesure de la taille des gouttes dans un domaine où d'autres méthodes (diffusion Rayleigh par exemple) ne sont pas suffisamment sensibles.

2) L'énergie de surface et la durée de vie finie concourent pour donner une loi originale pour l'équilibre d'une

goutte avec la vapeur d'excitons qui l'entoure, comme nous l'avons vu au chapitre IV. A chaque température, il existe un rayon minimum d'équilibre stable, noté r^*. Ce rayon a pu être mesuré au-dessous de 2°K par la technique mentionnée ci-dessus (en fait, on obtient σ/r^*). L'équation qui donne r^* en fonction des paramètres des gouttes (obtenue en cherchant le minimum de la loi d'équilibre) permet calculer le rapport σ/s (s coefficient de collage) en fonction de quantités connues par d'autres mesures indépendantes.

Cet effet peut donc plutôt être utilisé pour déterminer ce coefficient de collage si par ailleurs σ est connu. C'est la seule facon d'ailleurs de mesurer s, et sa dépendance éventuelle avec la température.

Il semble que s soit proche de 1 dans le Germanium [20] et de l'ordre de 0,05 dans le Silicium [58]. La grande différence de la valeur de s pour les gouttes de ces deux matériaux n'est pas expliquée.

3) L'énergie de surface intervient aussi dans l'énergie libre de formation d'une goutte. Nous avons vu qu'il en résulte que le taux de sursaturation critique S_c au seuil dépend très fortement de σ. Malheureusement la mesure de S_c ne peut pas servir à déterminer σ, car S_c dépend aussi des paramètres de gouttes microscopiques qui ne sont pas connus. En particulier, le résultat d'une telle détermination est peu précis, lorsque l'embryon critique est petit. L'ordre de grandeur obtenu est toutefois correct.

Les effets de l'énergie de surface sur les propriétés d'équilibre et de formation des gouttes, bien que spectaculaires, ne permettent pas une mesure précise de cette grandeur. Or les théories [36,37] donnent des valeurs qui s'échelonnent entre 0,8 et $3,5\times10^{-4}$ erg/cm^2. Cela conduit donc à une incertitude d'un facteur 4 sur la valeur du rayon r^* et donc d'un facteur 4^3 sur le nombre de paires des plus petites gouttes qui peuvent être observées à l'équilibre.

L'énergie de surface est une grandeur qui intervient aussi dans les propriétés mécaniques des gouttes. Ainsi les modes capillaires sont les modes de déformation de la surface

d'une goutte de liquide incompressible. La fréquence des modes propres s'écrit :

$$\nu_l = \left[\frac{l(l-1)(l+2)\ \sigma}{4\pi^2\ \rho\ R^3} \right]^{1/2} \qquad \text{(VII.2)}$$

où ρ est la densité de masse.

L'indice l prend des valeurs entières qui correspondent à l'ordre du mode. Le mode l = 1 a une fréquence nulle, car il correspond à une oscillation du centre de gravité de la goutte sans déformation de celle-ci. Le mode l = 2 correspond à une oscillation entre une forme allongée dans une direction et dans la direction perpendiculaire.

La densité de masse ρ est reliée simplement à la masse effective moyenne m par paire électron-trou du fluide :

$$\rho = m\ n_o \qquad \text{(VII.3)}$$

où n_o est la densité de paires dans la goutte. Cette masse "hydrodynamique" peut être calculée pour une goutte macroscopique malgré la complexité de la structure de bande (voir annexe A). Le résultat s'écrit :

$$m = \frac{m_l + 2m_t}{3} + \frac{m_{lh}^{5/2} + m_{hh}^{5/2}}{m_{lh}^{3/2} + m_{hh}^{3/2}} \quad , \qquad \text{(VII.4)}$$

ce qui donne numériquement $m = 0{,}92\ m_o$. (m_l est la masse longitudinale des électrons, m_t la masse transverse, m_{lh} la masse des trous légers, m_{hh} celle des trous lourds).

La relation (VII.2) montre que la fréquence des modes capillaires d'une goutte sphérique dépend du rayon r de la goutte. La mesure de ν_l permet donc, si r est connu, de mesurer l'énergie de surface σ, comme cela a été proposé par L.M. Sander, H.B. Shore et L.J. Sham [82]. Mais il fallait trouver un moyen d'exciter ces modes capillaires. Ces auteurs proposaient d'exciter ces modes avec un champ électrique.

Il se trouve que les ultrasons peuvent se coupler efficacement avec les modes de déformation d'une goutte de plasma électron-trou [94].

1) Le couplage entre le réseau et les porteurs électroniques a lieu par le potentiel de déformation.

2) Pour les fréquences correspondant aux premiers modes ν_l, la longueur d'onde λ des ultrasons est de l'ordre de grandeur du rayon des gouttes. Le couplage est donc optimisé.

VII.2. COEFFICIENT D'ABSORPTION D'UNE ONDE ULTRASONORE

Ce coefficient s'obtient en calculant tout d'abord l'hamiltonien d'une goutte déformée par une onde ultrasonore. Cet hamiltonien est la somme de trois termes : l'énergie cinétique, l'énergie potentielle (due à la déformation de la surface de la goutte) et l'énergie de couplage avec l'onde[94] :

$$\mathcal{H} = E_{cin} + E_{pot} + E_{coup} \quad . \qquad \text{(VII.5)}$$

Le déplacement radial d'un point matériel situé sur la surface de la goutte (supposée abrupte) peut s'analyser en fonction des harmoniques sphériques :

$$R(\theta,\varphi,t) - R = \sum_{lm} \xi_{lm}(t)\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad \text{(VII.6)}$$

où R est le rayon de la goutte à l'équilibre.

La vitesse de déplacement d'un point matériel dérive d'un potentiel Φ. Dans le cas où la goutte est supposée incompressible, ce potentiel est une fonction harmonique et s'écrit :

$$\Phi = \sum_{lm} e^{-i\omega t}\, r^l\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \quad . \qquad \text{(VII.7)}$$

Le résultat des calculs des différents termes de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ peuvent s'exprimer seulement en fonction de l'amplitude ξ_{lm} du déplacement radial de la surface.

Ainsi l'énergie cinétique

$$E_{cin} = \int \frac{1}{2}\, \rho\, v^2\, d^3r$$

s'écrit :

$$E_{cin} = \sum_{lm} \frac{1}{2}\, \frac{\rho R^3}{l}\, \xi_{lm}^2 \qquad \text{(VII.8)}$$

ou bien en fonction du moment conjugué P_{lm} :

$$E_{cin} = \sum \frac{1}{2}\, \frac{1}{\rho R^3}\, P_{lm}^2 \quad .$$

L'énergie potentielle

$$E_{pot} = \sigma \int d$$

a pour expression :

$$E_{pot} = \sum_{lm} \frac{1}{2} (l-1)(l-2)\, \sigma\, \xi_{lm}^2 \quad . \qquad \text{(VII.10)}$$

Ces deux termes E_{cin} et E_{pot} donnent à l'hamiltonien de la goutte déformée la forme d'une somme d'hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques. Les modes propres sont dégénérés en m et les fréquences propres correspondent à la relation (VII.2), en accord avec la théorie classique des ondes capillaires libres.

L'énergie de couplage avec l'onde ultrasonore s'écrit :

$$E_{coup} = \int \mu(r)\, n(r)\, d^3r \quad . \qquad \text{(VII.11)}$$

La relation entre le potentiel chimique et la déformation ε s'exprime en fonction d'un potentiel de déformation D, qui est de l'ordre de 10 eV pour le Germanium :

$$\mu = \mu_o + D\, Tr(\varepsilon) \quad . \qquad \text{(VII.12)}$$

Pour une onde longitudinale se propageant dans la direction z :

$$Tr(\varepsilon) = \varepsilon_{zz} \exp[i(kz-\omega t)] \qquad \text{(VII.13)}$$

avec $k = 2\pi/\lambda$.

La densité au point de coordonnées sphériques r,θ,φ peut s'écrire (H(x) est la relation de Heaviside) :

$$\begin{aligned} n(r) &= n_o \; H(-r + R + \sum_{lm} \xi_{lm}\, Y_{lm}) \\ &= n_o \left[H(-r+R) + \sum_{lm} \xi_{lm}\, Y_{lm}\, \delta(-r+R)\right] \end{aligned} \qquad \text{(VII.14)}$$

L'énergie de couplage s'exprime au premier ordre par rapport à la contrainte sous la forme :

$$E_{coup} = \sum_{lm} F_{lm}\, \xi_{lm} \qquad \text{(VII.15)}$$

où F_{lm} a la dimension d'une force :

$$F_{lm} = \delta_{mo} \left[4\pi(2\,l+1)\right]^{1/2} \varepsilon_{zz}\, D\, n_o R^2\, j_l(kR)\, i^l \exp(-i\omega t) \quad . \qquad \text{(VII.16)}$$

La fonction $j_1(kR)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre 1. Il y a donc un facteur géométrique dans le couplage de la goutte avec l'onde ultrasonore. Les fonctions j_1 ont des allures d'oscillations amorties. Le premier maximum a lieu pour kR ~ quelques unités et ces fonctions ont des zéros entre les extrema. Il est donc possible qu'un mode ne soit pas excité pour des valeurs particulières de la fréquence et du rayon vérifiant (VII.2).

Seuls les modes m = 0 sont couplés avec l'onde plane ultrasonore.

Les équations du mouvement sont obtenues à partir des équations de Hamilton. Pour chaque mode propre, on obtient l'équation d'un oscillateur harmonique excité par la force F_{l_o}. Un amortissement γ est ajouté phénoménologiquement. Cet amortissement peut être dû à priori à la friction due à l'interaction avec les phonons thermiques et à celle due à la viscosité du liquide.

La puissance absorbée peut ensuite être calculée comme $\frac{1}{2}\ \mathrm{Re}(F^*\dot{\xi})$. Le résultat final s'exprime sous la forme d'un coefficient d'absorption α par unité de longueur et par goutte :

$$\alpha = \sum_l \alpha_o (2\,l+1)\ l\ R\ j_l^{\,2}(kR)\ \frac{\gamma\nu^2}{4\pi^2(\nu^2-\nu_l^{\,2})^2+\gamma^2\nu^2} \qquad \text{(VII.17)}$$

avec

$$\alpha_o = 4\pi n_o D^2/c_{11} m v_s$$

où v_s est la vitesse du son et c_{11} une constante élastique.

Cette expression laisse prévoir une atténuation de quelques décibels par cm (pour des gouttes ~ 1 µm remplissant en volume 1% de la zone excitée).

VII.3. METHODE EXPERIMENTALE

La présentation des détails techniques de l'expérience a été faite au chapitre II.

L'idée utilisée consiste à profiter du fait que la fréquence des modes capillaires et donc l'atténuation ultrasonore dépendent du rayon des gouttes. L'échantillon est donc

excité en impulsion et on mesure l'atténuation ultrasonore en fonction du délai après la fin de cette impulsion. Une circonstance favorable dans le Germanium provient du fait que la durée de vie des paires condensées (40 μs) est grande devant le temps d'aller-retour du faisceau ultrasonore dans l'échantillon (la vitesse du son est de 5 cm/μs).

A 1,8°K la variation temporelle du rayon des gouttes après la coupure de l'excitation n'est pas purement exponentielle, car l'évaporation thermique de paires électron-trou s'ajoute à la recombinaison pour faire décroître le rayon. Une autre étude[83] réalisée dans les mêmes conditions de température et d'excitation conduit à la variation suivante :

$$R(t) = R_o \left[\exp(-t/3\tau)-\exp(-t_c/3\tau)\right] \left[1-\exp(-t_c/3\tau)\right] \quad \text{(VII.18)}$$

où t_c est le temps de coupure pour la décroissance des gouttes. En effet, du fait de l'évaporation thermique, le rayon des gouttes ne tend pas asymptotiquement vers zéro mais vaut exactement zéro à t_c. A 1,8°K, $t_c \simeq 240$ μs.

La figure VII-1 montre la décroissance du signal de luminescence, qui est proportionnel à $R^3(t)$, donné par la relation (VII.18). La figure VII-2 montre l'atténuation du faisceau ultrasonore en fonction du délai t après la fin de l'impulsion lumineuse. Clairement, les deux signaux ne sont pas proportionnels et l'atténuation ultrasonore dépend de la taille des gouttes, puisqu'il y a une bosse vers 0,7 μm.

Cet effet est-il bien dû à l'excitation de modes capillaires ? Il ne semble pas qu'il y ait d'autres modes collectifs dans le même domaine de fréquence. Les plasmons correspondent à une fréquence beaucoup plus élevée. De même, les modes de respiration (variation du volume de la goutte, sans déformation de la surface) doivent avoir lieu vers 10 GHz pour une goutte de 1 μm d'après la valeur admise de la compressibilité du liquide électron-trou. Incidemment, le fait que ces modes aient lieu à une fréquence plus élevée justifie les calculs de (VII.2) et (VII.17) établis en considérant le liquide comme incompressible.

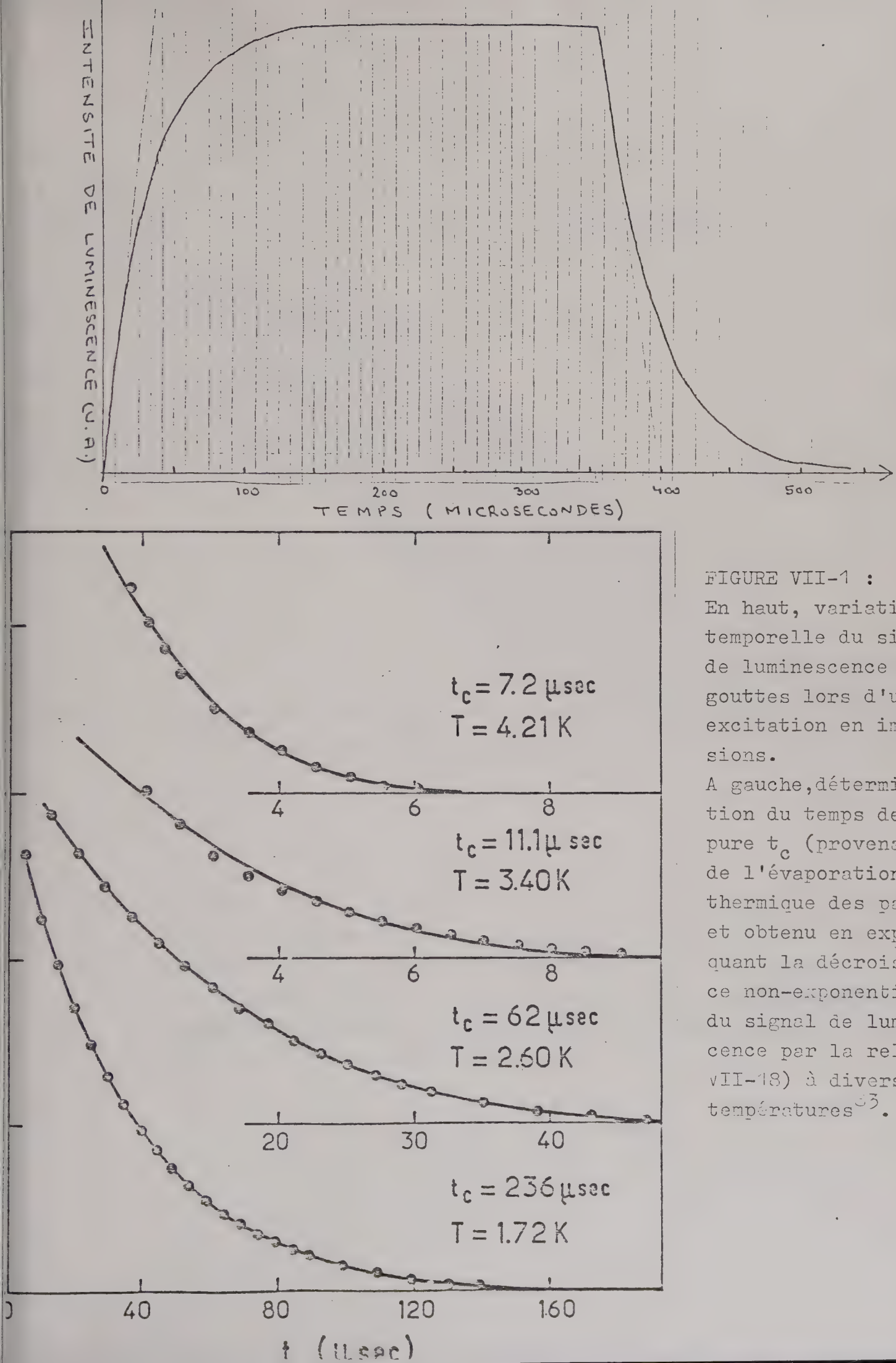


FIGURE VII-1 :
En haut, variation temporelle du signal de luminescence des gouttes lors d'une excitation en impulsions.
A gauche, détermination du temps de coupure t_c (provenant de l'évaporation thermique des paires et obtenu en expliquant la décroissance non-exponentielle du signal de luminescence par la relation VII-18) à diverses températures[83].

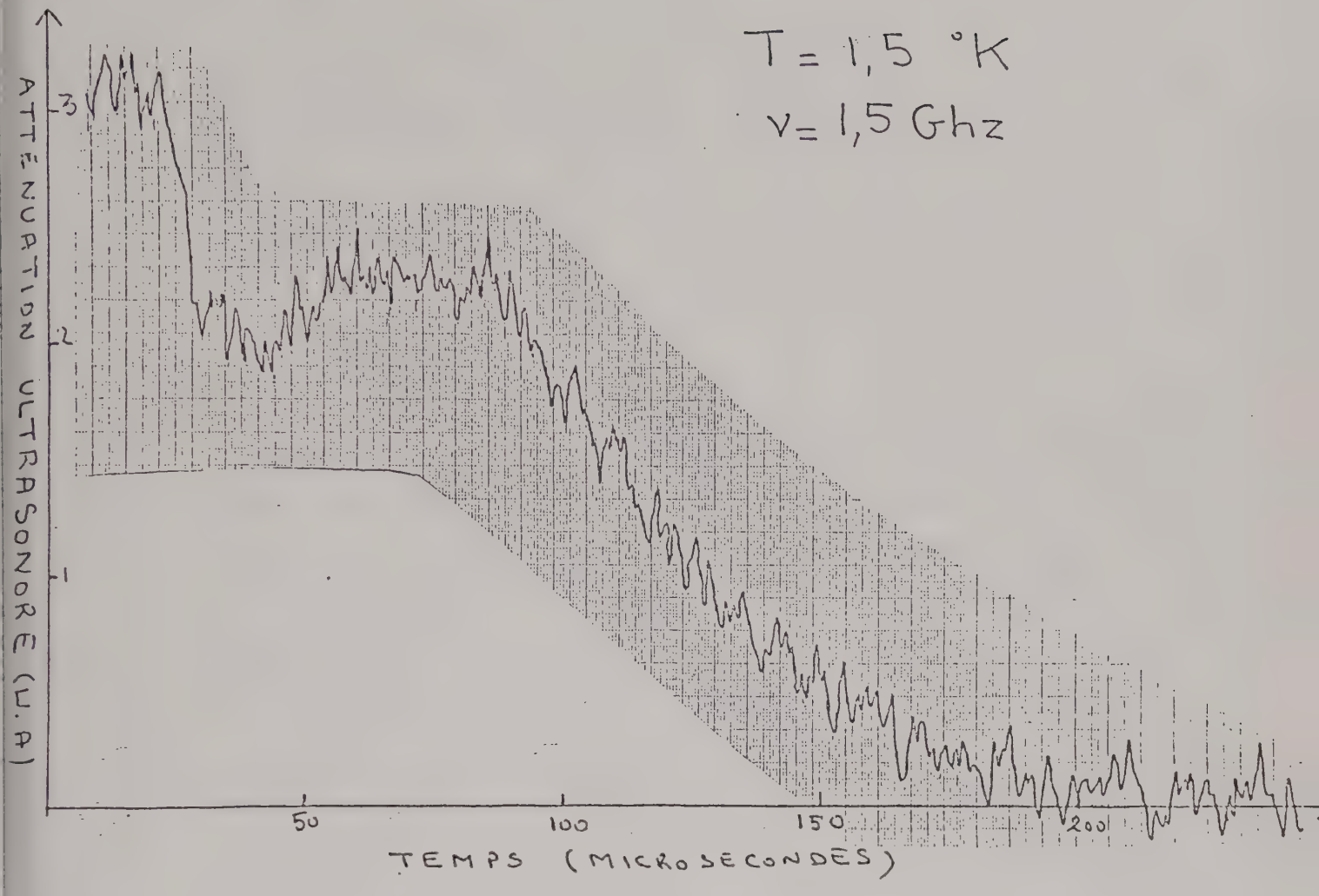


FIGURE VII-2 : Atténuation d'un faisceau ultrasonore par des gouttes de plasma électron-trou dont le rayon varie au cours du temps après une impulsion lumineuse, à la température T = 1,5 °K. Cette mesure n'a pas pu être utilisée pour déterminer l'énergie de surface des gouttes car leur rayon initial n'est pas connu à cette température.

VII.4. RESULTATS

Les relations (VII.17) et (VII.18) permettent de calculer $\alpha(t)$ et de comparer la valeur obtenue avec les résultats expérimentaux. Une comparaison absolue nécessiterait la connaissance précise du potentiel de déformation D, de la densité de gouttes dans la région excitée, de l'extension de cette région et du recouvrement du faisceau ultrasonore avec cette région. Mais l'ordre de grandeur du signal observé correspond à ce qui est attendu. Nous normalisons donc $\alpha(t)$ théorique et mesuré au temps $t = 0$.

Il y a à priori deux paramètres : l'énergie de surface σ et l'amortissement γ. Ces deux paramètres ont des effets distincts sur $\alpha(t)$: σ joue sur la position temporelle des modes et γ sur le facteur de qualité des résonances. La figure VII-3 présente la valeur théorique de $\alpha(t)$ pour $\nu = 1,5$ GHz, $\sigma = 3\times10^{-4}$ erg/cm^2 et $\gamma = 1,4\times10^{8}$ s^{-1}. La relation (VII.17) a été utilisée en sommant l de 1 à 10. Le mode $l = 3$ est renforcé par le facteur géométrique $j_3(kR)$ et est le plus intense.

Cette courbe ne ressemble pas du tout aux résultats expérimentaux. Avec les mêmes valeurs des paramètres σ et γ, nous voulons obtenir un bon accord avec toutes les courbes expérimentales obtenues dans le domaine de fréquence que nous avons utilisé : de 1 à 2 GHz. Notons ici que la bosse se déplace bien comme nous l'attendons : plus la fréquence est élevée plus le délai auquel elle apparaît est grand. Un bon accord ne peut être obtenu en augmentant γ.

Par contre, les gouttes vues par le faisceau ultrasonore peuvent présenter une dispersion de taille (nous utilisons une excitation de surface). Nous supposerons qu'elle est gaussienne en régime stationnaire. La variance $\mathrm{Var}(R_o)$ est donc un paramètre supplémentaire qui caractérise cette distribution de taille. Les expériences de diffusion de lumière qui donnent R_o ne sont pas assez précises pour mesurer $\mathrm{Var}(R_o)$. D'autre part, dans les conditions expérimentales utilisées, les gouttes ne se forment vraisemblablement pas par fluctuations de la densité d'une vapeur sursaturée d'excitons, mais il semble qu'elles soient expulsées par un vent de phonons d'un plasma dense créé

dans la région où les photons sont absorbés [83]. La variance de la distribution de taille ne peut donc pas être obtenue à partir de la distribution à l'équilibre obtenue au chapitre IV. La figure VII-4 présente $\alpha(t)$ pour différentes valeurs de $Var(R_o)$. Les fréquences de résonance se recouvrent et toute structure finit par disparaître. Les croix de la figure VII-2 montrent qu'un excellent accord est obtenu pour $Var(R_o) = 0,5$ µm. Il est aussi bon pour les autres fréquences auxquelles $\alpha(t)$ a été mesuré.

L'amortissement γ peut avoir deux origines :
1) les collisions du liquide avec les phonons thermiques,
2) la viscosité du liquide.
Il faut remarquer que si cette viscosité était trop forte, il y avait non seulement un effet sur l'amortissement des oscillations mais aussi sur les fréquences des modes propres, qui seraient diminués.

Le liquide de plasma électron-trou est dégénéré, ce qui conduit à un temps de collision avec les phonons, proportionnel à T^{-5}. L'amortissement γ doit donc, dans ce cas, diminuer avec la température. Par contre, si γ est dominé par la viscosité, la théorie des liquides de Fermi montre que γ augmenterait comme T^{-1} lorsque T diminue [95].

Nos résultats expérimentaux montrent que γ diminue avec la température : la bosse observée dans l'atténuation ultrasonore est plus marquée. Mais nous n'avons pu mesurer ni σ ni γ avec ces mesures à plus basse température, car nous ne connaissons ni R_o ni t_c pour ces températures.

L'amortissement γ a été mesuré par d'autres méthodes. En particulier, les ultrasons de plus basse fréquence ($\nu \sim$ 100 MHz) [30] excitent uniquement le mode $l = 1$. Les gouttes sont plus petites que la longueur d'onde et oscillent sans déformation à la fréquence de l'onde. Il est facile de montrer que l'atténuation ultrasonore passe par un maximum lorsque $\nu \sim \gamma^{-1}$. En variant la température, γ change et peut passer par la valeur ν^{-1}. Notre mesure de γ est aussi en excellent accord avec le calcul théorique de McGill [84]. Par contre, la valeur trouvée par Doehler et al. [87], $\gamma = 10^4$ s^{-1},

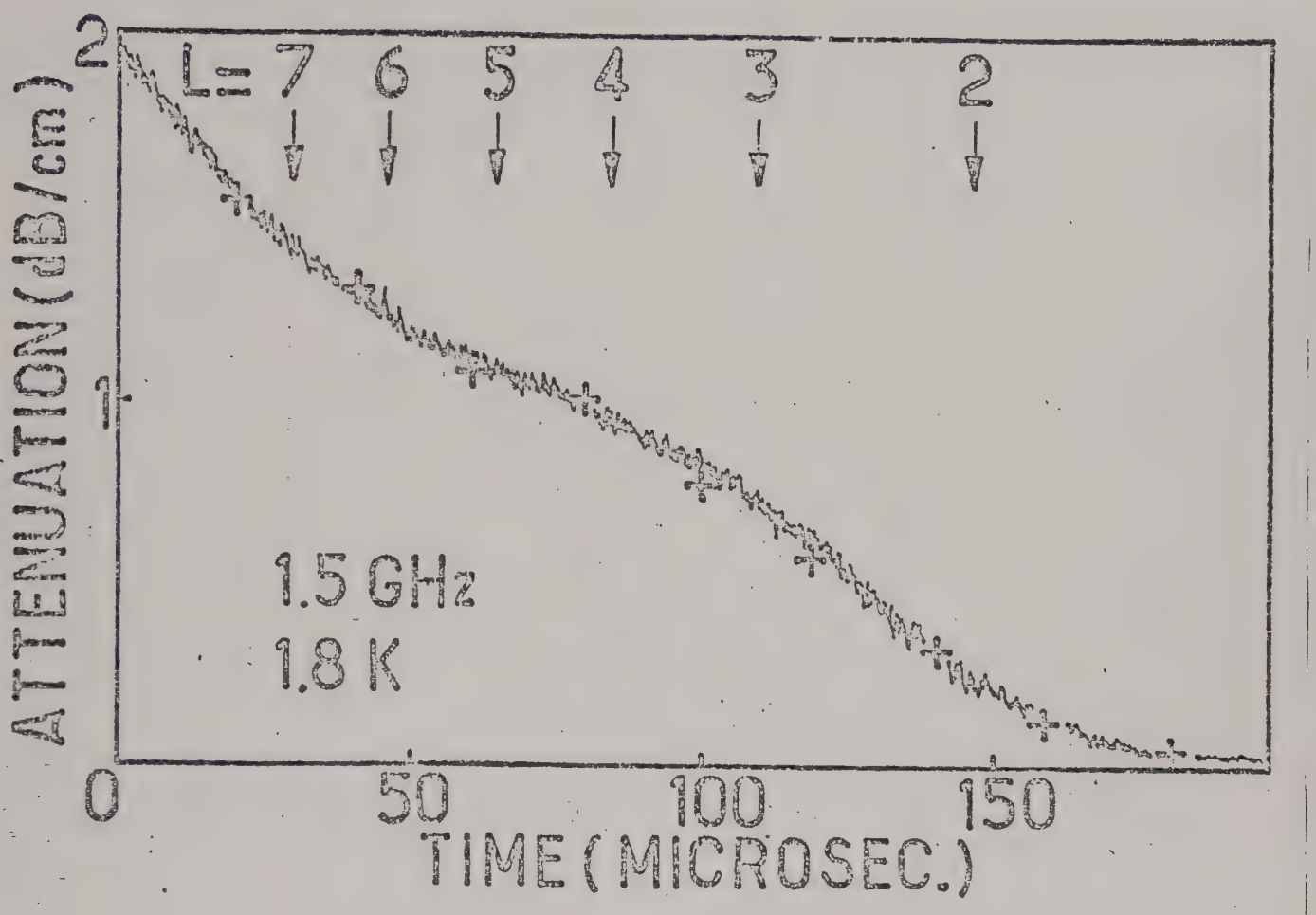


FIGURE VII-3 : Atténuation d'un faisceau ultrasonore de fréquence 1,5 Ghz en fonction du temps après une impulsion lumineuse, à 1,8 °K. Les croix correspondent à la théorie pour une énergie de surface des gouttes valant 3×10^{-4} erg/cm2 et un amortissement de $1,4 \times 10^{8}$ s^{-1} (le rayon des gouttes à t=0 vaut 2 microns avec une distribution gaussienne de taille d'écart quadratique 0,5 micron. La puissance lumineuse crête reçue par l'échantillon est de 100 mW, les impulsions ont une longueur de 300 microsecondes.

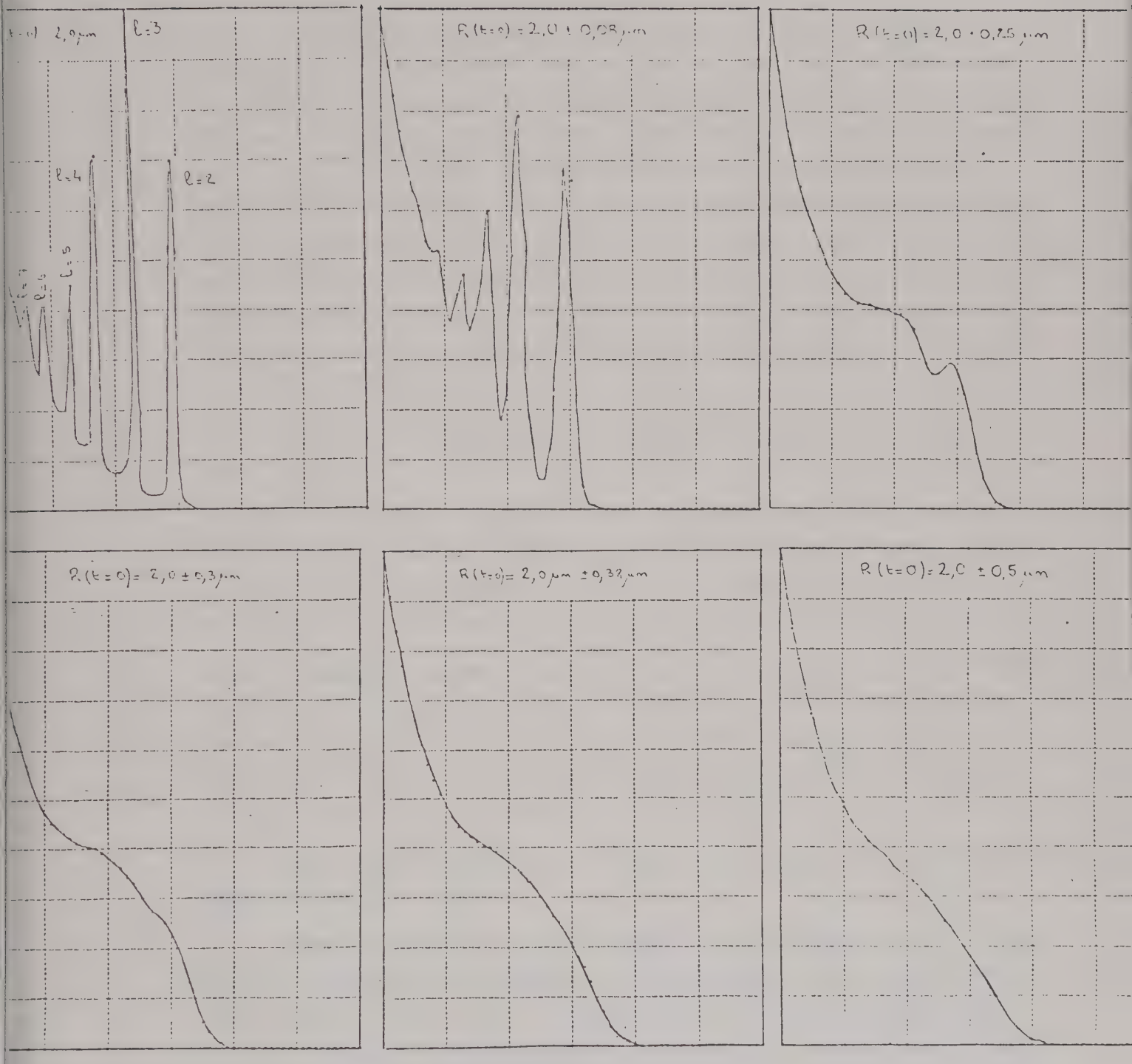


FIGURE VII-4 : Effet de la distribution de taille des gouttes sur l'atténuation ultrasonore. L'énergie de surface, le coefficient d'amortissement et le rayon moyen initial sont maintenus fixés, mais la variance de la distribution varie (de en haut à gauche à en bas à droite Var(R) vaut pour t =0, respectivement 0 ; 0,08 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,38 ; 0,5 micron). En abcisse, 50 microsecondes par carreau.

n'est en accord ni avec la théorie ni avec nos mesures. Il a été montré par la suite que dans la mesure de Worlock les gouttes étaient en fait poussées par le vent de phonons et que ce qui était mesuré n'était pas l'amortissement γ.

La valeur de γ montre donc qu'à 1,8°K les résonances capillaires des gouttes ont un facteur de qualité qui vaut 1,5. Si la dispersion de taille des gouttes était plus faible (comme la théorie du chapitre IV le laisse espérer), il serait possible de résoudre les résonances correspondant à chacun des modes. De plus, les facteurs géométriques dans le couplage provenant des fonctions de Bessel sphériques $j_1(kR)$ ayant des zéros, il serait possible d'interdire un mode. Ceci donnerait une valeur très précise du rayon des gouttes. Cette méthode permettrait une mesure très précise de l'énergie de surface.

Les conditions optimisées pour réaliser cette expérience sont donc :

1) De travailler à plus basse température, pour augmenter le facteur de qualité des résonances. L'amortissement γ doit passer par un minimum à une certaine température en-dessous de laquelle il augmente du fait de la viscosité.

2) D'exciter l'échantillon dans des conditions qui diminuent la dispersion de taille des gouttes. L'excitation homogène devrait permettre d'obtenir cette diminution. En outre, ce mode d'excitation faciliterait la superposition du faisceau ultrasonore et de la région excitée.

Nous n'avons pas eu les moyens de faire cette expérience dans ces conditions.

Par ailleurs, en travaillant à $\nu = 10$ GHz, nous avons tenté d'observer les modes de respiration. Cette expérience est plus difficile que l'observation des modes capillaires et les résultats expérimentaux ne sont pas assez sûrs pour être présentés. Nous présentons toutefois le calcul des modes propres d'une goutte compressible.

VII.5. MODES PROPRES D'UNE GOUTTE COMPRESSIBLE

Le calcul hydrodynamique des modes propres de vibration d'une goutte compressible peut être fait dans le cas où la viscosité est négligée. Il a été fait indépendamment par L.M. Sander [85] et par moi-même.

Il y a cinq inconnues scalaires qui dépendent des coordonnées spatiales et temporelles x,y,z,t : les trois composantes de la vitesse $\vec{v}$ du liquide, la valeur locale de la pression p, la valeur locale de la densité de masse ρ.

Les équations qui relient ces quantités sont :

1) L'équation de conservation de la matière :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad . \tag{VII.19}$$

2) L'équation d'Euler (sans gravité ni viscosité) :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}.\overrightarrow{\mathrm{grad}})\,\vec{v} = -\frac{1}{\rho}\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, p \quad . \tag{VII.20}$$

3) Une relation entre la variation de pression et la variation de densité. Si le mouvement est adiabatique, nous avons pour un fluide idéal :

$$(p-p_o) = c^2(\rho-\rho_o) \tag{VII.21}$$

où p_o et ρ_o sont les valeurs à l'équilibre de la pression et de la densité. La constante c est la vitesse de propagation des ondes de compressibilité :

$$c = (X\rho_o)^{-1/2} \tag{VII.22}$$

où X est la compresibilité. Pour les gouttes de plasma électron-trou, $X \sim 3{,}7\times10^{-18}$ cm^3/meV.

Les oscillations sont supposées de petite amplitude, ce qui permet de linéariser les équations. La vitesse dépend alors d'un potentiel Φ. Ce potentiel vérifie l'équation d'onde :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - c^2 \Delta \Phi = 0 \quad . \tag{VII.23}$$

La relation de dispersion des modes de compressibilité est donc ω-ck. Pour une goutte sphérique de rayon R et d'énergie de surface σ, nous avons une condition aux limites

donnée par l'équation de Laplace $p = \sigma(R_1^{-1} + R_2^{-1})$, où le terme entre parenthèses est la courbe totale de la surface. En analysant à nouveau les déplacement radiaux en harmonique sphérique, la condition aux limites s'écrit :

$$\rho_o \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t}\right)_{r=R} = \frac{\sigma}{R^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[2\,\Phi + L^2\Phi\right]_{r=R} \qquad \text{(VII.24)}$$

où L^2 est l'opérateur telle que $L^2 Y_{lm} = -l(l+1)Y_{lm}$.

L'équation (VII.23) entraîne que Φ doit être de la forme :

$$\Phi = A\, e^{-i\omega t}\, j_l\left(\frac{\omega}{c}\, r\right)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad \text{(VII.25)}$$

et la condition aux limites (VII.24) sélectionne les valeurs possibles de la fréquence ω, solution de l'équation :

$$j_l\left(\frac{\omega}{c}\, R\right) = (l-1)(l+2)\, \frac{\sigma}{\rho_o \omega c R^2}\, \frac{\partial j_l(\omega R/c)}{\partial(\omega R/c)} \quad . \qquad \text{(VII.26)}$$

Le coefficient de la dérivée du membre de droite de cette expression est très petit : pour R = 1 µm, le coefficient de $(l-1)(l+2)$ vaut 10^{-7}. Les fréquences des modes propres sont pratiquement solutions de :

$$j_l\left(\frac{\omega}{c}\, R\right) = 0 \quad . \qquad \text{(VII.27)}$$

Soit β_n^l le $n^{\text{ième}}$ zéro de j_l, les solutions sont donc :

$$\omega_n^l = \beta_n^l c/R \quad . \qquad \text{(VII.28)}$$

Par exemple, pour n = 0, comme $j_o(x) = \sin x/x$, nous avons

$$\omega_n^o = n\pi c/R$$

fréquences, qui correspondent aux modes de respiration. La goutte reste sphérique, son rayon oscille à la fréquence ω_n^o. Ce sont ces modes que nous avons cherché à observer afin d'avoir une mesure de la compressibilité X.

Pour n = 0, le zéro correspondant de toutes les fonctions de Bessel correspond à $\omega = 0$. Une valeur plus précise de ω est obtenue en utilisant (VII.26) avec $j_l(x) \sim x^l$. Nous obtenons :

$$\omega_l = \left[\frac{l(l-1)(l+2)\sigma}{\rho R^2}\left\{1 - \left(\frac{\omega_l R}{c}\right)^2 \frac{1}{l(2\,l+3)}\right\}\right]^{1/2} \quad . \qquad \text{(VII.29)}$$

Nous retrouvons la fréquence des modes capillaires, corrigée d'un facteur dû à la compressibilité du liquide. L'évaluation de ce terme montre qu'il modifie ω_1 de 1% dans le cas du liquide électron-trou. L'utilisation de la relation (VII.2) est donc parfaitement justifiée pour la mesure de l'énergie de surface.

Cette étude montre qu'à 10 GHz, il existe neuf modes propres entre R = 2μm et R = 0,1 μm. L'effet de la dispersion importante de la taille, déduite de l'étude des modes capillaires, sur ce grand nombre de modes, fait que l'atténuation ultrasonore est sans structure à cette fréquence. L'expression de l'atténuation ultrasonore tenant compte de tous les modes propres a été calculée par L.M. Sander [85]. Nous ne la donnons pas, car l'expression est très compliquée.

L'étude des propriétés hydrodynamiques des gouttes à l'aide d'ultrasons permettrait de mesurer un grand nombre de paramètres du liquide électron-trou. Mais malheureusement rien de précis ne peut être fait dans des conditions où la dispersion de taille des gouttes est très importante.

Chapitre VIII

ETUDE DES EFFETS DU VENT DE PHONONS SUR LES EXCITONS A FAIBLE EXCITATION

VIII.1. INTRODUCTION

L'étude de l'interaction électron-phonon ou exciton-phonon sert habituellement à calculer un temps de collision ou un libre parcours moyen. L'interaction des phonons avec les gouttes et les excitons qui les entourent, présentent deux aspects originaux qui ont été prédits par Keldysh [28] :

1) Lors de l'interaction avec un flux de phonons hors équilibre (un "vent" de phonons), du moment cinétique peut être transmis aux gouttes et aux excitons. Ce vent de phonons peut entraîner les gouttes et modifier la longueur de diffusion des excitons.

Ces phonons peuvent provenir de la relaxation des paires électron-trou créées par l'excitation optique à des énergies plus grandes que la largeur de la bande interdite ou bien de la relaxation des porteurs excités lors d'une recombinaison Auger dans la goutte. Dans les deux cas, des phonons LO sont émis en grand nombre. Ces phonons ou les phonons de plus faible énergie émis lors de leur désexcitation diffusent ou se propagent balistiquement dans l'échantillon.

2) Il semble que dans le Germanium l'interaction soit renforcée. Du fait de l'anisotropie de la masse effective des électrons, la dégénérescence de l'état fondamental de l'exciton est plus faible que le produit des dégénérescences des extrêma des bandes. Tout se passe en fait comme si le cristal était soumis à une pression uniaxiale (en fait, une extension)[86] qui découple cet état fondamental en deux niveaux. La modulation

de la distance de ces niveaux par un phonon permet des interactions à deux phonons au premier ordre en perturbation. Le volume de l'espace des phases disponibles pour les états de phonons qui peuvent donner des transitions entre deux états excitoniques est donc beaucoup plus grand que dans le cas où la relation de dispersion de l'énergie est plus simple et où les interactions à deux phonons ne sont permises qu'au deuxième ordre (les termes de cet ordre sont diminués par un dénominateur d'énergie). Keldysh pense qu'un renforcement analogue de l'interaction avec les phonons est attendu pour les gouttes.

Les effets attribués au vent de phonons ont été observés dans un certain nombre d'expériences. Celles réalisées par d'autres auteurs correspondent à des conditions de forte excitation :

1) J. Doehler et al. [87] ont pu mesurer la vitesse $\vec{v}$ des gouttes expulsées d'un plasma dense photocréé près de la surface de l'échantillon. Ce mouvement vers l'intérieur de l'échantillon est observé sur des distances de l'ordre de 0,5 mm radialement à partir du point où l'excitation est focalisée. La force qui s'exerce sur les gouttes est proportionnelle à la vitesse ($\vec{F} = \vec{v}\gamma$, γ friction de réseau). Il semble tout à fait crédible que l'origine de cette force soit le vent de phonons.

2) N.N. Sibel'din et al. [88] ont étudié la pénétration des gouttes dans l'échantillon excité en régime d'impulsions courtes (laser à vapeur de cuivre donnant des impulsions de 50 W pendant 10 nanosecones). L'absorption par les gouttes de la radiation émise à $\lambda = 3{,}39$ µm par un laser He-Ne, permet de mesurer la localisation du nuage de gouttes. La distance à laquelle les gouttes parviennent dépend beaucoup des conditions à la surface de l'échantillon. Elle est beaucoup plus faible si l'échantillon est immergé dans l'hélium superfluide que si l'échantillon est dans le vide du cryostat. Il semble que dans le premier cas les phonons émis près de la surface de l'échantillon lors de la désexcitation des paires photocréées, sortent beaucoup plus facilement de l'échantillon que

ne le laisserait penser la valeur du désaccord de l'impédance acoustique à l'interface Ge-He. L'onde sonore émise dans l'hélium a pu être observée par diffusion Brillouin [89]. Le régime atteint est même non-linéaire, car la vitesse de propagation de cette onde dépend de l'intensité de l'excitation. Lorsque l'échantillon de Ge est mince (~ 100 µm), il est même possible de détecter l'onde sonore émise dans l'hélium par les phonons qui traversent l'échantillon. Le rapport de l'intensité de l'onde émise d'un côté et de l'autre de l'échantillon est une fonction très surlinéaire de l'intensité de l'excitation, ce qui n'est pas compris. A cause de cela, une tentative d'étudier si la propagation des phonons dans l'échantillon (dont on fait varier l'épaisseur) se fait en régime balistique ou de diffusion, n'a pas pu aboutir [90].

3) Hensel et al. [91] ont étudié l'effet de phonons thermiques sur les gouttes (puisqu'il doit y avoir une coupure à 2 k_F dans l'interaction). Ces phonons sont émis par la technique des impulsions de chaleur, mais cette expérience nécessite des puissances très élevées sur la couche qui est chauffée (~ 190 W) pour pouvoir détecter le déplacement des gouttes.

4) Wolfe et al. [92] ont montré par une technique d'imagerie très spectaculaire que l'émission des gouttes depuis le point où l'excitation est focalisée est très anisotrope. Les gouttes pénètrent plus loin dans les directions de grande symétrie où les phonons sont focalisés (du fait de l'anisotropie du cristal, vitesse de phase et vitesse de groupe ne sont en général pas parallèles pour les phonons).

Toutes ces études faites à forte excitation ont bien montré que le vent de phonons conduit à des effets spectaculaires. Rien de quantitatif sur l'intensité de l'interaction avec les gouttes n'a pu être mesuré.

Mais il semble qu'il y ait des effets observables à très faible excitation, comme nous l'avons montré au chapitre III, en étudiant le seuil J^- des gouttes. Comme, d'après Keldysh, les effets du vent de phonons sont renforcés dans le Germanium aussi bien pour les excitons que pour les gouttes, et comme la structure de bande des excitons est bien connue,

nous avons tenté de voir s'il existait aussi des effets du vent de phonons à basse excitation sur les excitons. Avant de présenter cette expérience, nous allons calculer l'interaction excitons-phonons dans le Germanium, aucun détail n'ayant été publié par Keldysh à notre connaissance.

VII.2. INTERACTION EXCITON-PHONON

Le couplage est dû au potentiel de déformation D. Dans le cas d'une structure de bande simple, nous avons :

$$V(r) = D\,\Delta(r) \qquad \text{(VIII.1)}$$

où $\Delta(r)$ est la dilatation locale du réseau au point de coordonnées r (égale à la divergence du champ de déformation), V(r) est la variation locale du potentiel.

Dans le Germanium, l'état fondamental de l'exciton est découplé en deux niveaux distants d'environ de 1,1 meV. La déformation statique qui provoquerait la même levée de dégénérescence du maximum de la bande de valence en k = 0 serait de 10^{-3}. La déformation due à un paquet d'ondes de phonons est beaucoup plus petite que cette valeur. Les phonons modulent légèrement ce découplage et il en résulte un terme additionnel dans l'interaction exciton-phonon qui s'écrit, d'après Bir et Pikus [86] :

$$V'(r) = D'\,\Delta^2(r) \quad . \qquad \text{(VIII.2)}$$

Selon Keldysh [28] le potentiel de déformation D' est vraisemblablement beaucoup plus grand que D. Le rapport D/D' aurait comme ordre de grandeur la déformation statique (10^3).

En utilisant le formalisme de la seconde quantification, l'hamiltonien de couplage exciton-phonon s'écrit :

a) Pour le potentiel V(r) :

$$\mathcal{H}_{ex\text{-}ph} = D(\hbar/2\rho)^{1/2} \sum_{q,k} (q/\omega_q)^{1/2}\,(a_q + a_{-q}^{+})\; c_{k+q}^{+}\; c_k \;; \qquad \text{(VIII.3)}$$

b) Pour le potentiel V'(r) :

$$\mathcal{H}_{ex\text{-}ph} = D'(\hbar 2\rho) \sum_{q,q',k} (q/\omega_q)^{1/2} (q'/\omega_{q'})^{1/2} (a_q + a_{-q}^{+})(a_{q'} + a_{-q'}^{+}) \times c_{k+q+q'}^{+}\; c_k \quad , \qquad \text{(VIII.4)}$$

où c^+ et c sont les opérateurs de création et d'annihilation d'excitons, a^+ et a les opérateurs de phonons, ρ est la densité de masse du Germanium, et ω_q est la fréquence d'un phonon de vecteur d'onde q.

La comparaison de ces deux hamiltoniens montre que, outre le fait que le potentiel D' est vraisemblablement mille fois plus grand que D, le second permet des processus à deux phonons au premier ordre en perturbation.

Le terme dominant dans la probabilité de transition entre états excitoniques consiste en la diffusion d'un exciton due à l'absorption d'un phonon et à l'émission d'un second. Il est possible de calculer la force exercée par un vent de phonons de moment centré autour de la valeur q sur une distribution d'excitons thermalisés à la température T. Nous avons obtenu :

$$\vec{F}_q = (2/3\pi^{5/2})\, D'^2\, (\hbar q/\rho v_s)^2\, (m_{ex}^{5/2}/\hbar^4)\, (\vec{\nabla}_q \omega_q)\, (kT)^{1/2}\, n_q\, n_{ex} \qquad \text{(VIII.5)}$$

n_q est le nombre de phonons dans le mode q et n_{ex} la densité d'excitons.

Cette expression montre que la force exercée par un vent de phonons d'intensité et d'impulsion fixées augmente légèrement avec la température.

VIII.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'idée proposée de cette expérience est que la variation du seuil de condensation des gouttes peut être une sonde très sensible de la variation de la longueur de diffusion des excitons.

Un échantillon de Germanium est maintenu librement dans l'hélium. Il est excité sur une face par une lumière fortement absorbée. Le profil de densité des excitons dans une direction perpendiculaire à la surface est donc :

$$n_{ex}(x) = n_{ex}(0)\, \exp\, (-x/L_D) \qquad \text{(VIII.7)}$$

(nous négligeons tout effet dû à la recombinaison de surface, qui modifie la densité d'excitons près de la surface). Pour une excitation d'intensité fixée, la densité d'excitons est inversement proportionnelle à la longueur de diffusion. Cette intensité est déterminée de façon à être juste en-dessous du seuil de condensation des gouttes. Si la longueur effective de diffusion des excitons est diminuée, il sera possible de passer au-dessus du seuil de condensation.

Cette excitation est modulée à basse fréquence et le signal de la cellule est amplifié par une détection synchrone. L'échantillon a une épaisseur de 4 mm.

Tout d'abord, une couche métallique est déposée sur la face opposée à l'excitation. Cette couche est excitée en continu à l'aide d'un laser qui est focalisé en un point. De ce point seront émis des phonons ayant une distribution thermique et qui vont se propager vers l'intérieur de l'échantillon. Aucun effet sur L_D n'a été observé avec la puissance disponible (800 mW).

La face opposée est maintenant excitée directement sur le Germanium. Le même faisceau crée des excitons, des gouttes et des phonons. Ce faisceau n'étant pas modulé, la luminescence qu'il crée n'est pas détectée. Or, à partir d'une puissance laser de 10 mW, des gouttes se forment près de la première surface.

Il faut noter que l'épaisseur de l'échantillon est grande devant les longueurs de diffusion des excitons et des gouttes. Il ne semble donc pas vraisemblable que des porteurs diffusent d'un côté à l'autre. Deux autres observations contribuent à écarter cette possibilité :

1) L'effet est dépendant de facon extrêmement sensible de la position relative des deux régions excitées. L'effet observé lorsque ces deux points sont sur une même direction $< 100 >$ (perpendiculaire à la surface de l'échantillon). Lorsque le deuxième faisceau est déplacé autour du point optimum, la variation de distance entre les deux zones excitées aurait sur une diffusion éventuelle de porteurs un effet beaucoup moins aigu que ce qui est observé.

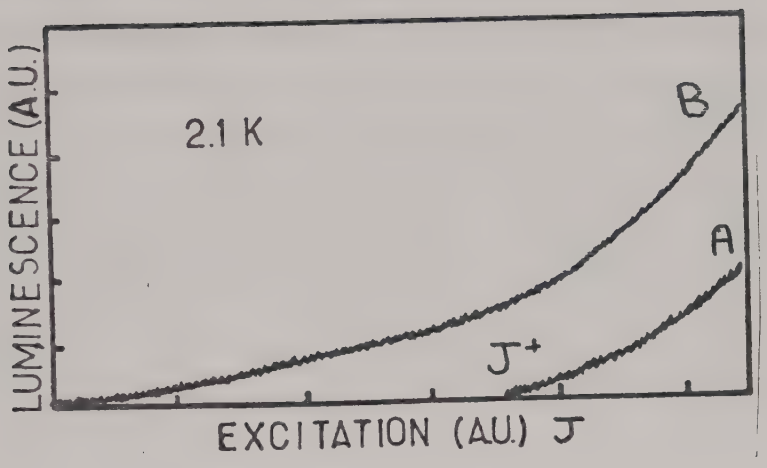


FIGURE VIII-1 : Mise en évidence de la compression d'un gaz d'excitons libres par le vent de phonons par observation du déplacement du seuil de condensation des gouttes. Le signal observé est l'intensité de la luminescence des gouttes crées par un faisceau modulée à basse fréquence, cette fréquence correspondant à la fréquence de référence de la détection synchrone qui amplifie le signal.

A : Cinétique standard de la raie due aux gouttes, le seuil correspond à l'intensité J^+.

B : La face opposée est excitée en surface par un autre faisceau non modulée, la luminescence des gouttes crées sur cette face distante de 4 mm de la première n'est donc pas détectée. Pour une puissance continue de 100 mW le seuil de condensation des gouttes sur la première face est diminué à une valeur très inférieure à J^-. Ce seuil est modifié à cause de la diminution de la longueur de diffusion des excitons comprimés par les phonons émis par les gouttes crees par le faisceau continu.

2) Pour une puissance donnée du second faisceau, l'effet est d'autant plus important que la température est élevée. Or il se forme alors moins de gouttes près de la face excitée par ce second faisceau. Cela est compatible avec la dépendance de la force F avec la température (relation (VIII.5)).

Nous n'avons pas pu poursuivre cette étude afin de ne pas nous disperser dans nos travaux. L'expérience présentée ici n'a conduit qu'à un résultat préliminaire, mais elle a été présentée, car elle montre une voie possible pour l'étude du vent de phonons (identification des phonons qui peuvent agir sur les gouttes ou les excitons, mesure des constantes d'interaction, ...). Les expériences réalisées à beaucoup plus forte excitation ont donné des résultats très spectaculaires (particulièrement celle de Wolfe et al. [92], mais n'ont pas permis d'étudier quantitativement le phénomène du vent de phonons.

Chapitre IX

CONCLUSION

IX.1. RAPPEL DES RESULTATS

La durée de vie finie des paires condensées dans les gouttes de plasma électron-trou donne aux lois d'équilibre et d'évolution entre phases liquide et gazeuse de nombreuses propriétés originales, que nous avons examinées à la fois sur le plan théorique et sur le plan expérimental.

Nous avons tout d'abord calculé la distribution de taille de ces gouttes à l'équilibre stationnaire, lorsque la température T et le taux de génération G des paires électron-trou sont fixés. Après avoir retrouvé le résultat correspondant à l'équilibre thermodynamique, nous avons introduit un formalisme qui permet de comprendre comment cet équilibre est modifié lorsque la durée de vie est finie. Les principales différences par rapport aux cas habituels sont les suivantes :

1) A chaque valeur du taux de sursaturation S de la vapeur, supérieure à une valeur minimale S^*, correspond une taille de goutte i_s, en équilibre stable avec la vapeur excitonique environnante. La probabilité qu'une goutte atteigne une taille i plus grande que i_s décroît rapidement lorsque i croît.

Il en résulte que la distribution de taille des gouttes à l'équilibre stationnaire entre phases correspond à un état qui peut être réellement occupé par le système, à la différence du cas des vapeurs sursaturées classiques. Par ergodicité, nous en déduisons qu'une goutte peut explorer de façon récurrente tous les états de l'espace des tailles : la probabilité de revenir à n'importe quel état est égale à un, quel que soit le point de départ. La fraction de temps

passé dans chaque état est proportionnelle au nombre de gouttes de la taille correspondante dans la distribution à l'équilibre : ce temps est maximum pour la taille d'équilibre stable et minimum pour la taille de l'embryon critique i_c qui, comme dans le cas classique, correspond à un équilibre instable avec la vapeur. Au contraire, lorsque la durée de vie est infinie, une goutte n'explore l'espace des états que de façon transitoire et la probabilité de repasser par un état donné est inférieure à un.

2) Alors que dans le cas classique le nombre de gouttes de liquide de taille i ne dépend à l'équilibre que de grandeurs physiques calculées pour cette taille (tout au moins lorsque la nucléation est homogène), dans le cas où la durée de vie est finie, ce nombre dépend des paramètres de toutes les tailles intermédiaires. En effet, l'équilibre de toute la chaîne de réactions qui conduit à la formation des gouttes de taille i est perturbée par la recombinaison dans toutes les espèces intermédiaires (ce qui se voit dans la modification de la loi d'action de masse). Il en résulte que, même pour le calcul de la distribution à l'équilibre des gouttes de grande taille, il importe de connaître avec précision les paramètres des petits embryons.

3) Autant la possibilité de translation des gouttes de liquide modifie peu la loi d'équilibre individuel d'une goutte avec la vapeur, autant elle change beaucoup la loi de distribution de taille des gouttes à l'équilibre entre phases. Notre formalisme de thermodynamique hors équilibre nous a permis de retrouver cet effet lorsque la durée de vie est finie, ce qui était difficile d'établir à partir d'une approche purement cinétique. Ces degrés de liberté de translation augmente l'entropie de la phase liquide et donc la fraction de liquide à l'équilibre. Nous avons montré que ce gain en entropie peut facilement être plus important que le gain d'énergie interne due à la liaison à un centre de nucléation.

4) A une température donnée, il existe pour les gouttes une taille minimale d'équilibre stable i^*, qui correspond à la sursaturation S^*. Lorsque la température diminue, cette

taille decroît rapidement et la sursaturation S^* peut devenir très grande.

Alors que la condition d'équilibre thermodynamique entre phases fixe le potentiel chimique de la vapeur excitonique à la valeur de l'énergie moyenne des paires condensées, la sursaturation S^* devenant très grande à très basse température, il est possible d'obtenir à l'équilibre des densités d'excitons telles que le potentiel chimique s'approche beaucoup de l'énergie de l'état fondamental de l'exciton.

D'autre part, cette taille i^* imposée par des conditions d'équilibre non thermodynamiques, dépend de la section efficace de capture des excitons par les gouttes et il est donc possible de mesurer cette quantité par l'étude de l'équilibre, au contraire du cas de tout système classique en équilibre thermodynamique. Nous étude nous a d'ailleurs permis de clairement comprendre dans quelles conditions un système excitonique est très proche ou très éloigné de l'équilibre thermodynamique et donc de savoir quand le nombre d'éléments d'une espèce donnée dépend ou non de sections efficaces. Le fait d'être dans un cas ou dans l'autre dépend de la température et du nombre de paires électron-trou de l'espèce.

Comme pour les systèmes liquide-vapeur classiques, le temps de relaxation vers l'état d'équilibre dépend très fortement du taux de sursaturation de la vapeur. Nous avons exploité le fait que le processus d'exploration de l'espace des états par une goutte est récurrent lorsque la durée de vie est finie, pour établir une méthode de calcul des temps d'évolution particulièrement bien adapté à ce cas. Le processus d'évolution d'une goutte est une marche aléatoire dans l'espace des états, ayant la propriété de Markov (l'état présent disconnecte complètement le futur et le passé) et il est possible de calculer exactement l'espérance du temps d'évolution entre deux états quelconques. Les propriétés originales des gouttes sont les suivantes :

1) A basse température, les effets de la durée de vie finie deviennent prépondérants. Pour des taux de sursaturation supérieurs à S^*, le temps de destruction des gouttes devient plus

court que le temps de formation et c'est cette première quantité qui fixe alors le seuil de condensation au lieu de la seconde. Il n'y a plus ni hystérésis ni métastabilité.

2) A haute température, lorsque les gouttes sont libres de se mouvoir dans l'échantillon, le temps de formation est diminué par rapport au cas où elles sont immobilisées, pour exactement les mêmes raisons que celles qui augmentent la fraction de liquide à l'équilibre. Il semble donc que dans ce domaine de température, la nucléation homogène soit plus favorable que la nucléation hétérogène sur les pièges pour lesquels l'énergie de liaison des gouttes a été calculée. De plus, il est vraisemblable que les pièges qui donneraient une grande énergie de liaison, diminuent très fortement la durée de vie des paires condensées pour les petits embryons et ne peuvent donc pas être des centres de nucléation efficaces.

Pour analyser correctement les résultats expérimentaux, il est fondamental de connaître l'énergie de surface des gouttes. Nous avons trouvé une méthode originale et très appropriée au cas des gouttes dans le Germanium, en étudiant l'absorption d'une onde ultrasonore qui excite de façon résonnante les modes capillaires de vibration des gouttes. Nous obtenons $\sigma = 3 \times 10^{-4}$ erg/cm^2 en bon accord avec les calculs les plus récents et qui permet d'expliquer très correctement les mesures de seuils observés.

La dépendance en température des seuils de formation et de destruction des gouttes J^+ et J^- s'explique avec la théorie de nucléation que nous avons établie, mais la précision à basse température est limitée par la fait que rien n'est connu expérimentalement sur les gouttes de petites tailles. A haute température, nous avons pu montrer que l'énergie de liaison des gouttes pouvait aussi s'obtenir à partir de l'étude de la variation du seuil J^- avec la température et que le résultat est en très bon accord avec la valeur de cette quantité obtenue par des méthodes spectroscopiques. Le débat au sujet d'éventuelles différences entre la valeur spectroscopique et la valeur "thermique" de cette quantité est donc clos.

Nous avons également montré que les mesures expérimentales du seuil de destruction des gouttes pouvaient être perturbées par des effets de vent de phonons. Ces phonons hors équilibre qui semblent plutôt provenir de la désexcitation des porteurs Auger dus à la recombinaison non-radiative des paires condensées que de celles des porteurs photocréés (puisqu'il n'y a pas d'effet sur J^+ alors que les excitons devraient aussi être sensibles au vent de phonons), peuvent entraîner les gouttes là où il y a moins d'excitons pour les maintenir en équilibre. Sans précaution, aucun hystérésis ne peut être observé au-dessus de 2,2°K, mais nous avons pu trouver de façon très simple les conditions qui permettent d'obtenir cet effet au-dessus de cette température. Nous avons également proposé une expérience originale pour mettre en évidence l'effet du vent de phonons sur les excitons, mais cette étude n'a pas pu être poursuivie. Néanmoins, il semble bien établi que des effets de vent de phonons peuvent être détectés tant sur les gouttes que sur les excitons à très faible excitation, alors que toutes les autres études sur ce sujet ont lieu dans des conditions de très forte excitation.

IX.2. BILAN ET PERSPECTIVE

La compréhension de la nucléation des gouttes de plasma électron-trou est donc beaucoup plus avancée sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Un grand nombre de paramètres doivent être mesurés et il est apparu très tôt nécessaire pour faire des expériences propres de disposer d'une source d'excitation homogène pour le Germanium (le problème n'étant pas plus simple pour le Silicium qui se trouve juste au-delà de l'extrême limite du domaine spectral des colorants organiques). Nous avons développé depuis une telle source : l'émission laser adaptée á la bande interdite du Germanium et accordable, provient de défauts du type centres colorés dans les halogénures alcalins qui sont excités optiquement par un laser YAG. La réalisation de ce dispositif a demandé un important travail que nous n'avons pas inclus dans cette thèse.

Il était également apparu très tôt nécessaire de pouvoir faire des mesures optiques à plus basse température (et nous

avons conçu pour cela un cryostat optique qui permet de descendre jusqu'à 1°K avec des moyens ordinaires - hélium IV et pompe de débit usuel). Il avait été aussi décidé de monter une expérience de diffusion Rayleigh de la lumière pour mesurer correctement la dépendance en temps du rayon des gouttes après une impulsion lumineuse à basse température. Dans ces conditions, il aurait été possible d'obtenir une mesure plus précise de l'énergie de surface des gouttes. Tous ces efforts parfaitement raisonnables dans le cadre d'un travail d'équipe, n'ont évidemment pas pu être menés à terme par un seul individu.

Il est pourtant essentiel de connaître correctement l'énergie de surface σ des gouttes avec précision, car c'est cette quantité qui fixe la plus petite taille des gouttes observable à l'équilibre à une température donnée. Quand ce travail a été commencé, la valeur théorique de σ était voisine de 10^{-4} erg/cm^2 et les gouttes de quelques paires électron-trou auraient été observables en-dessous de 1,4°K. Avec la valeur mesurée de 3×10^{-4} erg/cm^2, il faut descendre vers 1°K et en-dessous (ce qui expérimentalement est une technique différente). La plus récente valeur théorique de σ est de $3,5\times10^{-4}$ erg/cm^2. De plus, pour avoir une chance d'observer ces petits systèmes de quelques paires électron-trou, il est évidemment nécessaire d'utiliser une source d'excitation très faiblement absorbée pour avoir une densité d'excitons très homogène.

De même, sans une telle source, il n'a pas été possible d'étudier directement l'effet des impuretés sur la nucléation des gouttes d'électron-trou. En effet, lorsqu'il y a des gradients de concentration de porteurs, l'effet prépondérant de ces impuretés est de diminuer la longueur de diffusion des excitons, de façon non connue quantitativement et donc de diminuer en apparence le seuil de formation des gouttes. Il est évident qu'il vaut mieux procéder en sens inverse : une fois connu l'effet des impuretés sur la condensation, il est possible d'utiliser la comparaison des seuils en excitation de surface pour déterminer les changements quantitatifs de la longueur de diffusion des excitons.

Il a donc été obtenu expérimentalement le maximum qui pouvait l'être avec les outils dont nous disposions pour cette étude.

Les gouttes de paires électron-trou après avoir été un sujet très florissant pendant une douzaine d'années, sont tombées actuellement à un niveau d'étude extrêmement réduit. Les raisons de cet abandon ne sont pas forcément purement dues au manque d'intérêt de ce qui peut être encore étudié mais plutôt à ce qu'il n'y a pas d'applications envisagées (ce qui a entraîné l'arrêt des recherches dans les laboratoires de certaines parties du monde) et il est nécessaire de faire des expériences avec du matériel plus sophistiqué (source accordable dans l'infrarouge, etc.).

Pourtant il est clair qu'un grand nombre de questions restent ouvertes et que la possibilité de créer les gouttes en excitation homogène ou d'avoir une source accordable au voisinage de la bande interdite, doit élargir considérablement les possibilités expérimentales. Nous ne voulons pas en dresser ici une liste exhaustive, car elle serait très longue. Mais il est clair que les gouttes de paires électron-trou sont actuellement un des sujets, de plus en plus rares, en physique de semiconducteurs où le chercheur n'est pas limité par un problème d'échantillons (ou de qualité d'échantillons), mais est confronté aux seules limites de son imagination et ... de la réalité physique. Il reste à espérer que des effets spectaculaires donneront dans un proche avenir un second souffle à l'étude de la condensation des excitons.

Appendice A

LA MASSE DE TRANSLATION DES PAIRES CONDENSÉES

Alors que la masse de translation des excitons est difficile à calculer à cause de la complexité des relations de dispersion de l'énergie, la masse de translation des paires condensées peut s'obtenir facilement comme a pu le montrer L.M. Sander. Comme ce calcul n'a jamais été publié et que cette quantité intervient dans la fréquence des modes de résonance capillaire, nous indiquons ici une démonstration de la formule utilisée.

Considérons un référentiel en translation uniforme de vitesse $\vec{V}$ par rapport au référentiel du laboratoire. Le moment cinétique des trous lourds et légers se transforme suivant les relations :

$$\vec{p}_{hh}' = \vec{p}_{hh} + m_{hh}\,\vec{V}$$
$$\vec{p}_{lh}' = \vec{p}_{lh} + m_{lh}\,\vec{V}$$

Pour les électrons :

$$\vec{p}_e' = \vec{p}_e + L^{-1}\,\vec{V}$$

où L est l'opérateur tel que $L_{ij} = m_{ij}^{-1}$.

La masse de translation ou masse hydrodynamique m_H d'une goutte de N paires est telle que

$$\frac{1}{2}\,N\,m_H\,\frac{V^2}{2} = E_c' - E_c$$

où E_c est l'énergie cinétique de la goutte dans le référentiel absolu. Or :

$$E_c = \sum_{\substack{\text{trous}\\\text{lourds}}} (p^2/2m_{hh}) + \sum_{\substack{\text{trous}\\\text{légers}}} (p^2/2m_{lh}) + \sum_{\text{vallées}} \sum_{\substack{\text{élec-}\\\text{trons}}} (p_i p_j/2m_{ij})$$

et on obtient facilement :

$$E'_c = E_c + (N_{hh}m_{hh} + N_{lh}m_{lh}) \frac{V^2}{2} + N_e \frac{L^{-1}V.V}{2}$$

avec N_{hh} nombre de trous lourds, N_{lh} nombre de trous légers et $N_e = N_{hh}+N_{lh}$ nombre d'électrons. D'après la densité d'états des bandes de trous lourds et de trous légers :

$$\frac{N_{hh}}{N_{lh}} = \frac{m_{hh}^{3/2}}{m_{lh}^{3/2}}$$

et en prenant une moyenne sphérique :

$$\langle L^{-1}V.V \rangle = (\frac{m_l}{3} + \frac{2m_t}{3})\ V^2 \quad ,$$

ce qui permet d'obtenir :

$$m_H = \frac{m_{hh}^{5/2} + m_{lh}^{5/2}}{m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2}} + \frac{m_l + 2m_t}{3}$$

$$= 0{,}92\ m \ .$$

Appendice B

CALCUL DES TEMPS DE PREMIER PASSAGE POUR UN PROCESSUS DE MARKOV

Une marche aléatoire dans un espace des états E est une chaîne de Markov si la probabilité de transition d'un état à un autre ne dépend pas des états antérieurs à cette transition et est indépendante du temps.

Les deux problèmes qui se posent concernent le comportement asymptotique de la chaîne (qui dans le cas qui nous concerne ici est par ergodicité équivalent à la connaissance de la distribution de taille des gouttes à l'équilibre) et le passage de la chaîne par un état ou par un ensemble d'états donné.

Pendant longtemps les chaînes de Markov ont été étudiées à partir des itérées de la matrice de transition (puissance $n^{ième}$ après n transitions). Des méthodes de calcul beaucoup plus puissantes ont été élaborées en étudiant la suite des variables aléatoires Y_n (état de la chaîne à l'instant n) dans l'espace E^N plutôt que ces lois de probabilités dans l'espace E.

Les quantités que nous voulons calculer peuvent être obtenues comme solution d'un problème de Dirichlet [93] :

1) La probabilité d'atteindre une partie F de E à partir d'un état x est la plus petite fonction positive f(x) telle que

$$g(x) = 1 \quad \text{si} \quad x \in F$$

$$g(x) = \sum_{x_i \in E} Q(x,x_i)\, g(x_i) \quad \text{si} \quad x \notin F$$

où Q est la matrice de transition donnée en (V.10) pour le cas traité ici.

2) L'espérance du temps de premier passage par une partie F de E à partir d'un état x est la plus petite fonction positive f(x) telle que

$$g(x) = 0 \quad \text{si} \quad x \in F$$

$$g(x) = 1 + \sum_{x_i \in E} Q(x,x_i)\, g(x_i) \quad \text{si} \quad x \notin F$$

Ces deux résultats permettent d'établir très facilement que la marche aléatoire d'une goutte dans l'espace des tailles est une chaîne de Markov récurrente et de calculer le temps moyen de transition entre deux états quelconques.

Références

1. L.V. KELDYSH, Proceedings of the 9th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Moscou 1968 (édité par S.M. Ryvkin, Nauka, Leningrad, 1968), p. 1303.
2. A. HANAMURA et H. HAUG, Phys. Rep. 70, 315 (1981).
3. N.F. MOTT, Rev. Mod. Phys. 40, 677 (1968) ;
   N.F. MOTT, Metal-Insulator Transitions (Barnes and Nobles, N.Y., 1974) ;
   L.M. SANDER et D.K. FAIROBENT, Sol. State Comm.20,631 (1976).
4. M.A. LAMPERT, Phys. Rev. Let. 1, 450 (1958) ;
   S.A. MOSKALENKO, Sov. Phys. Opt. Spectr. 5, 147 (1958).
5. J.S.-Y. WANG et C. KITTEL, Phys. Lett. 42A, 189 (1972).
6. G. BENI et T.M. RICE, Phys. Rev. 18, 768 (1968).
7. L.V. KELDYSH et A.P. SILIN, Sov. Phys. JETP, 42, 535 (1975).
8. C. BENOIT A LA GUILLAUME et O. PARODI, J. Electr. Contr. 6, 356 (1959).
9. J.R. HAYNES, Phys. Rev. Let. 17, 860 (1966).
10. V.S. BAGAEV, N.A. PENIN, N.N. SIBEL'DIN et V.A. TSVETKOV, Sov. Phys. Solid. Stat. 15, 2179 (1974).
11. J.M. WORLOCK, T.C. DAMEN, K.L. SHAKLEE et J.P. GORDON, Phys. Rev. Let. 33, 771 (1974).
12. V.M. ASNIN, A.A. ROGACHEV et N.I. SABLINA, JETP Let. 11, 99 (1970).
13. C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. VOOS, F. SALVAN, J.M. LAURENT et A. BONNOT, C.R. Ac. Sc. 272B, 236 (1971).
14. O. CHRISTENSEN et J.M. HVAM, Proceedings of the 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Stuttgart 1974 (édité par M.H. Pilkuhn, Tebner, Stuttgart, 1974), p. 76.
15. M. CAPIZZI, M. VOOS, C. BENOIT A LA GUILLAUME et J.C. McGRODDY, Solid Stat. Comm. 16, 709 (1975).
16. Expérience : V.S. VAVILOV, V.A. ZAYATS et V.N. MURZIN, JETP Lett. 10, 192 (1969).
    Théorie : J.H. ROSE, H.B. SHORE et T.M. RICE, Phys. Rev. B17, 752 (1978).
17. H. NAVARRO, H.G. ZARATE et T. TIMUSK, Solid Sta. Comm. 25, 1045 (1978).
18. Voir les articles de revue, Réf. 41 à 45.
19. G.A. THOMAS, T.G. PHILLIPS, T.M. RICE et J.C. HENSEL, Phys. Rev. Lett. 31, 386 (1976).
20. B. ETIENNE, Thèse de 3è Cycle, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay (1975), non publié.
    B. ETIENNE, C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. VOOS, Nuovo Cimento 39B, 639 (1977).
    B. ETIENNE, C. BENOIT A LA GUILLAUME et M. VOOS, Phys. Rev. Lett. 35, 536 (1975).

21. Expérience : G.A. THOMAS, T.M. RICE et J.C. HENSEL, Phys. Rev. Lett. 31, 224 (1973).
Théorie : P. VASHISTA, G. DAS SHASHIKALA et K.S. SINGWI, Phys. Rev. Lett. 33, 911 (1974) ; T.L. REINNECKE et S.C. YING, Phys. Rev. Lett. 35, 311 (1975) ; M. DROZ et M. COMBESCOT, Phys. Lett. 51 A, 473 (1975).

22. Ya.E. POKROVSKII et K.I. SVISTUNOVA, Sov. Phys. Sol. Stat. 13, 1241 (1971).

23. J.P. WOLFE, M. GREENSTEIN, G.A. NORTHROP, J. Phys. Soc. Japan 49A, 491 (1980).

24. T.C. DAMEN et J.M. WORLOCK, Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Light Scattering in Solids, édité par M. Balkanski, Flammarion, Paris 1976).

25. C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. VOOS et F. SALVAN, Phys. Rev. B5, 3079 (1972).

26. V.S. BAGAEV, T.I. GALKINA et O.V. GOGOLIN, Proceedings of the 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Cambridge 1970 (édition U.S.A. E.C. Div. of Tech. Inf., Springfield, Va., 1970), p. 500.

27. V.S. BAGAEV, T.I. GALKINA, O.V. GOGOLIN et L.V. KELDYSH, JETP Lett. 10, 195 (1969).

28. L.V. KELDYSH, JETP Lett. 23, 86 (1976).

29. V.S. BAGAEV, L.V. KELDYSH, W.N. SIBEL'DIN et V.A. TSVETKOV, Sov. Phys. JETP, 43, 362 (1976).

30. L.V. KELDYSH et S.G. TIKHODEEV, JETP Lett. 21, 273 (1975).

31. H. STÖRMER, R.W. MARTIN et J.C. HENSEL, Proceedings 13th Int. Conf. on Semiconductors, Rome 1976, p. 950.

32. I. BALSLEV et J.M. HVAM, Phys. Stat. Sol. (b) 65, 731 (1974).

33. M. COMBESCOT et P. NOZIERES, J. Phys. C5, 2369 (1972).

34. W.F. BRINKMAN et T.M. RICE, Phys. Rev. B7, 1508 (1973).

35. P. VASHISTA, S.G. DAS et K.S. SINGWI, Phys. Rev. Lett. 33, 911 (1974).

36. L.M. SANDER, H.B. SHORE et L.J. SHAM, Phys. Rev. Lett. 31, 533 (1973) ; H. BÜTTNER et E. GERLACH, J. Phys. C6, 4433 (1973) ; T.M. RICE, Phys. Rev. B9, 1540 (1974) ; T.L. REINECKE et S.C. YING, Solid Stat. Comm. 14, 381 (1974).

37. J.H. ROSE et H.B. SHORE, Phys. Rev. B17, 1884 (1978).

38. J.H. ROSE, R. PFEIFFER, L.M. SANDER et H.B. SHORE, Solid Stat. Comm. 30, 697 (1979).

39. H.B. SHORE et R.S. PFEIFFER, Proceedings of the 14th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Edinburgh 1978 (édité par B.L.H. Wilson, Conference Series Number 43, The Institute of Physics, Bristol and London, 1979), p. 627.

40. J.K. FAIROBENT et L.M. SANDER, Phys. Rev. B23, 4029 (1980).

41. Ya. E. POKROVSKII, Phys. Stat. Solid. (a) 11, 385 (1972).

42. M. VOOS et C. BENOIT A LA GUILLAUME, Optical Properties of Solids : New Developments, édité par B.O. Seraphin, North Holland, Amsterdam 1975, p. 143.

43. T.M. RICE, J.C. HENSEL, T.G. PHILLIPS et G.A. THOMAS, Solid State Physics (édité par H. Ehrenreich, F. Seitz et D. Turnbull, Vol. 32, Academic Press, N.Y., 1977).

44. C.D. JEFFRIES, Science, 189, 955 (1975).

45. N.N. SIBEL'DIN, Publication de l'Institut Lebedev, Academie des Sciences de l'U.R.S.S., tome 97, Edition Nayka, Moscou 1977.

46. F.F. ABRAHAM, Homoheneous Nucleation Theory, Academic Press, N.Y. (1974) et les nombreuses références de cet ouvrage.

47. J. BARREAU, M. HECKMANN et M. BROUSSEAU, J. Phys. Chem. Sol. 34, 381 (1973).

48. J. COLLET, J. BARREAU, M. BROUSSEAU et M. MAAREF, Phys. Stat. Sol. (b) 80, 461 (1977).

49. J. SHAH, A.M. DAYEM et M. COMBESCOT, Solid Stat. Comm. 24, 71 (1977).

50. J.L. STAEHLI, Phys. Stat. Sol. (b) 75, 451 (1976).

51. E.O. KANE, Phys. Rev. B11, 3850 (1975) ; voir aussi : M. ALTARELLI et N.O. LIPARI, Phys. Rev. Lett. 36, 619 (1976).

52. A. FROVA, G.A. THOMAS, R.E. MILLER et E.O. KANE, Phys. Rev. Lett. 34, 1572 (1975).

53. T.M. RICE, voir Réf. 43.

54. L.M. SANDER, non publié.

55. G. MAHLER et U. SHRÖDER, préprint.

56. P. HOHENBERG et W. KOHN, Phys. Rev. B136, 864 (1964) ; W. KOHN et L.J. SHAM, Phys. Rev. A140, 1133 (1965).

57. C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. CAPIZZI, B. ETIENNE et M. VOOS, Solid State Comm. 15, 1031 (1974).

58. P. VOISIN, Thèse de 3è Cycle, Université Paris-Sud, Orsay (1979) ; P. VOISIN, B. ETIENNE et M. VOOS, Phys. Rev. Lett. 42, 526 (1979).

59. M. VOOS, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VII (1972).

60. T.K. LO, B.J. FELDMAN et C.D. JEFFRIES, Phys. Rev. Lett. 31, 224 (1974).

61. M.MORIMOTO, K.SHINDO, A.MORITA, Lecture Note in Physics, Vol.57, p.230, Springer Verlag, Berlin 1976.

62. D.L. SMITH, Solid Stat. Comm. 18, 637 (1976) ; L.M. SANDER, H.B. SHORE et J.H. ROSE, Solid Stat. Comm. 27, 331 (1978).

63. J.H. ROSE, L.M. SANDER, H.B. SHORE et R. PFEIFFER, Solid Stat. Comm. 29, 389 (1979).

64. M. FETIZON, Cours de Chimie, Ecole Polytechnique 1971-1972, non publié.

65. I. PRIGOGINE, From Being to Becoming, W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.

66. J. FRENKEL, Kinetic Theory of Liquids, Dover Publications (1955).

67. C. KITTEL, Introduction à la Physique des Solides.

68. Voir Réf. 66.

69. V.S. BAGAEV, N.V. ZAMKOVETS, L.V. KELDYSH, N.N. SIBEL'DIN et V.A. TSVETKOV, Institut Lebedev, Preprint n°139, Moscou 1975 (en russe).

70. S.F. TIKHODEEV, JETP Lett. 32, 115 (1980); L.V. KELDYSH, JETP Lett. 23, 87 (1976).

71. R. BECKER et W. DÖRING, Ann. Phys. 24, 719 (1935).

72. J. LOTHE et G.M. POUND, J. Chem. Phys. 36, 2080 (1962).

73. J. FEDER, K.C. RUSSEL, J. LOTHE et G.M. POUND, Adv. Phys. 15, 111 (1966).

74. B. ETIENNE, C. BENOIT A LA GUILLAUME et M. VOOS, Phys. Rev. B14, 712 (1976) ; B. ETIENNE, J.M. WORLOCK et M. VOOS, Sol. Stat. Electr. 21, 1381 (1978) ; B. ETIENNE, Journ. of Lumin. 18/19, 525 (1979).

75. R.N. SILVER, Phys. Rev. B12, 5689 (1975).

76. R.M. WESTERWELT, Phys. Status Solidi B74, 727 (1976) ; " " " B76, 31 (1976).

77. R.N. SILVER, Phys. Rev. B11, 1569 (1975).

78. R.N. SILVER, Phys. Rev. B12, 5689 (1975).

79. M. COMBESCOT, Phys. Rev. B21, 771 (1980).

80. J.C. HENSEL, T.G. PHILLIPS et T.M. RICE, Phys. Rev. Lett. 30, 227 (1973).

81. R.M. WESTERWELT, J.C. CULBERSTON et B.S. BLACK, Phys. Rev. Lett. 42, 267 (1979).

82. L.M. SANDER, H.B. SHORE, L.J. SHAM, Phys. Rev. Lett. 31, 533 (1973).

83. C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. CAPIZZI, B. ETIENNE et M. VOOS, Solid Stat. Comm. 15, 1031 (1974).

84. D.S. PAN, D.L. SMITH et T.C. McGILL, Solid Stat. Comm. 23, 511 (1977).

85. L.M. SANDER, non publié.

86. G.L. BIR et G.E. PIKUS, Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors, John Wiley and Sons, 1974.

87. J. DOEHLER et J.M. WORLOCK, Solid Stat. Comm. 27, 229 (1978).

88. N.N. SIBEL'DIN, Edition Mayka, Moscou (1977), tome 97, p.63 (en russe).

89. N.N. SIBEL'DIN, V.B. STOPATCHINSKII, V.A. TSVETKOV et B. ETIENNE, JETP Lett. 32, 206 (1980).

90. N.B. KAVETSKAIA, N.N. SIBEL'DIN, V.B. STOPATCHINSKII, B.V. TSVETKOV et B. ETIENNE, Compte-Rendu du Troisième Colloque de Géorgie, Tbilissi (1980), p. 148 (en russe).

91. J.C. HENSEL et R.C. DYNES, Phys. Rev. Lett. 39, 969 (1977).

92. J.P. WOLFE, Proceedings of the 16th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Montpellier 1982, édité par M. Averous, North-Holland, Amsterdam, 1983, p. 321.

93. M. NEVEU, Cours de Probabilités, Ecole Polytechnique, 1971-1972.

94. B. ETIENNE, L.M. SANDER, C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. VOOS et J.Y. PRIEUR, Phys. Rev. Lett. 37, 1299 (1976).

95. A.A. ABRIKOSOV et I.M. KHALATNIKOV, Rep. Prog. Phys. 22, 329 (1959).

ETIENNE Bernard

LA NUCLEATION DES GOUTTES DE PLASMA ELECTRON-TROU. ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DANS LE GERMANIUM.

RESUME

Les propriétés originales que la durée de vie finie des paires condensées dans les gouttes de plasma électron-trou donne aux lois d'équilibre entre ces gouttes de liquide et le gaz d'excitons libres ainsi qu'aux lois d'évolution entre ces deux phases sont examinées. L'étude de la marche aléatoire d'un d'un embryon dans l'espace des tailles, aussi bien dans le cas homogène (gouttes libres de se mouvoir) que dans le cas hétérogène (gouttes liées à un piège) permet d'interpréter la variation en fonction de la température des seuils de formation et de destruction de ces gouttes.

L'énergie de surface des gouttes, qui est un paramètre crucial dans ces théories de nucléation, est mesurée en excitant les modes capillaires de vibration à l'aide d'une onde ultrasonore. Il est également montré que les flux de phonons hors-équilibre (vent de phonons) ont des effets sur les gouttes et sur les excitons à très faible niveau d'excitation du cristal.

MOTS CLES

Germanium, condensation d'excitons, gouttes de plasma électron-trou, nucléation, ultrasons.